Die Zerlegbarkeit des Praseodyms und Darstellung seltener Erden

mit Hilfe einer neuen Trennungsmethode.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät Section II

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt von

RICHARD C. BÖHM

aus Tilsit.

BERLIN.

Druck von Gustav Ahrens, Friedrich-Strasse 243.

1900.

Die Zerlegbarkeit des Praseodyms und Darstellung seltener Erden

mit Hilfe einer neuen Trennungsmethode.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät Section II

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt von

RICHARD C. BÖHM

aus Tilsit.

BERLIN.

Druck von Gustav Ahrens, Friedrich-Strasse 243.

1900.

Meiner lieben Mutter in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit führte ich auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Muthmann im chemischen Laboratorium der Kgl. bayer. Akademie der Wissenschaften zu München aus. Ihm und Herrn Geheimrat von Baeyer, meinen hochverehrten Lehrern, danke ich auch an dieser Stelle für das mir bewiesene Interesse und freundliche Entgegenkommen auf's herzlichste.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0036

Inhaltsverzeichnis.

Geschichtlicher Teil.

Die Entdeckung der Ceritelemente.

Seite

Die alte Cererde von Klaproth 1
Das eigentliche Cer, Lanthan und Didymium 2
Samarium von Lecoq de Boisbaudran entdeckt 2
Gadolinium und Terbium 3
Auer v. Welsbach zerlegt das Didym in Neodym und Praseodym 3
Krüss und Nilson, Crookes, Schottländer, Bettendorff und Forsling sprechen sich gegen die einheitliche Natur des Praseodyms aus 4
Argumente für die bisherigen unreinen Neodympräparate 5

Die Absorptionsbanden des Didyms.

J. H. Gladstone entdeckt die ersten Absorptionsbanden . . 5
Erdmann, Rood, Delafontaine, Bahr und Bunsen erweitern die ersten Kenntnisse über die Banden des Didyms 6
Heinrich Bührig stellt die geringste nachweisbare Didymmenge fest 7
Die Veränderungen im Spectrum durch den Einfluss von Säuren — Laurence Smith u. Lecoq de Boisbaudran Bunsen, Muthmann und Stützel 7
Einfluss der Wärme auf das Spectrum, C. Hartley 8
Rob. Thalén und J. L Soret messen das Didym und Samariumspectrum 8
Forsling's Messungen des Neodym- und Praseodym-Spectrums 9

Spezieller Teil.

Die neue Trennungsmethode.

Seite
Die Vorzüge und Bedingungen dieser neuen Methode . . . 11—13

Ytterit- (Gadolinit-) Erden.

Darstellung reiner Yttria . . . . . 14—16
Atomgewichtsbestimmung von Yttria 17
Die spezifischen Gewichte . . . . . 18—19
Eine vermutlich unbekannte farblose Erde 20
Verhalten der übrigen Ytteriterden 21
Argumente für die Zerlegbarkeit des Erbiums 21
Gadolinium 22

Ceritelemente.

Das Umkrystallisieren der wasserfreien Sulfate . . . . . 22—23
Fractioniertes Fällen mit verdünntem Ammoniak . . . . . 23—24
Das Verhalten der einzelnen Ceritelemente bei der Chromsäuremethode:
a) Cer . . . . . 24—25
b) Lanthan . . . . . 25—26
c) Praseodym . . . . . 27—28
d) Neodym . . . . . 29—30
e) Samarium . . . . . 30—31
f) Unbekannte Banden . . . . . 32—33

Thorium.

Geschichtliche Einleitung . . . . . 33—34
Alte Darstellungsmethoden . . . . . 34—35
Die Chromsäuremethode . . . . . 35—36
Die schädliche Einwirkung seltener Erden auf die Lichtemission der Thoriumpräparate 37

Tabellen.

Zerlegung der Fraction XI . . . . . 38—39
„ „ „ XII . . . . . 40—41
„ „ „ XIII . . . . . 42—43
„ „ „ XIV . . . . . 44—45
Zerlegung der Lauge L. I . . . . . 46—47
„ „ „ L. II . . . . . 48—49
„ „ „ L. III . . . . . 50—51

Bemerkungen zu den Tabellen.

Seite
Anordnung der Versuche . . . . . 52—56
Kathodoluminescenz von Oxyden und Sulfaten 57
Tabelle XI und XII 58
Tabelle XIII und XIV . . . . . 59—60
Tabellen der Laugen L. I, L. II und L. III . . . . . 60—61
Zusammenstellung der Resultate, welche beim Zerlegen der einzelnen Hauptfractionen erhalten wurden. . . . . 62—64

Die Zerlegbarkeit des Praseodyms.

v. Scheele will die Einheitlichkeit des Praseodyms beweisen 65
Schottländer's Ansichten über Praseodym 66
Die Original-Präparate Schottländer's 67
Fractioniertes Fällen von Didymsulfat mit Kaliumnitrat . . 67—68
Praseodymcomponente mit λ 589,6 68
„ „ λ 481,2 und λ 444,0 69
„ „ λ 469,0 70
Die Annahme einer Coincidenz — Schottländer u. Demarcay 70—71
Die Entstehung der Ceritelemente aus dem Klaproth'schen Cerium . . . . . 71—72
Resumé . . . . . 73—74
Erklärung der Spectraltafeln . . . . . 75—78
Abkürzungen der Titel der Journale 78
Litteraturverzeichnis . . . . . 79—80

Druckfehler-Berichtigung.

Seite 3. Fussnote [7]): Roelig für Roclig.
„ 7. Zeile 4 von unten: wachsenden für waschsenden.
„ 12. Zeile 13 von oben: heftigsten für heftigsteu.
„ 21. Zeile 9 von unten: 643 für 642.
„ 28. Zeile 4 von unten: λ 596,7 für 595,7.
„ 47. Zeile 2 von unten: gelblich für golblich.
„ 47. Zeile 20 von unten: tritt für trrtt.
„ 56. Zeile 6 von unten: hervortraten für hervortrateu.
„ 68. Zeile 3 von unten: betreffende für betreffeude.

Einleitung.

Die Entdeckung der seltenen Erden fällt in die allerletzten Jahre des achtzehnten Jahrhunderts, von welchem Zeitraum ab unsere Kenntnisse der Gadolinit- und Ceriterden nur allmählich bereichert wurden. Nachdem Mosander 1843 einige Klarheit in dieses dunkle Gebiet hineingebracht hatte, vergingen doch mehrere Decennien, bis die Zahl der Elemente durch Auer v. Welsbach um Neodym und Praseodym vermehrt wurde. Jedes Auftreten einer neuen Erde aus dieser Gruppe wird meistens mit einem gerechten Zweifel betrachtet, da viele der sog. neuen Elemente nach einiger Zeit als nicht einheitlich erkannt wurden. Es ist also nicht zu verwundern, wenn schon frühzeitig Zweifel über die elementare Natur des Praseodyms auftraten. v. Scheele wollte aber durch seine Arbeit über diesen Gegenstand alle bisherigen Argumente, welche gegen die elementare Natur des Praseodyms sprachen, für irrig erklären und war die Veranlassung, dass seine Meinung bis jetzt in wissenschaftlichen Kreisen Eingang fand.

Mit der Ausarbeitung einer neuen Trennungsmethode beschäftigt, konnte ich in zwei Jahren genügendes Beweismaterial für die Uneinheitlichkeit des Praseodyms sammeln, da dieses neue Verfahren auf die Didymcomponenten ganz anders fractionierend einwirkte, als die Methoden des Umkrystallisierens der Ammondoppelnitrate. Die Anwendung meiner Methode auf das Didym lieferte den sicheren Beweis, dass das Praseodym nicht, wie man jetzt anzunehmen pflegt, ein Element ist, sondern noch weiter zerlegt werden kann.

Während alle bisherigen Trennungsmethoden nur sehr langsam zum Ziele führen und sich immer auf einzelne Elemente beschränken, vermag man mit dem neuen Fractionierungsverfahren alle seltenen Erden unter sich und von einander in verhältnismässig kurzer Zeit zu trennen.

Zur Vervollständigung der Arbeit ist zum ersten Mal versucht worden, einen geschichtlichen Abriss über die Absorptionsbanden des Didyms zu geben, da gerade das Wechseln der Intensitäten dieser Banden meistens Veranlassung irriger Schlüsse war.

Geschichtlicher Teil.

Die Entdeckung der Ceritelemente.

Nachdem 1751 Cronstedt[1]) und 1784 Bergmann[2]) auf die Eigentümlichkeit der Bestandteile eines Minerals hingewiesen, welches aus den Bastnäs-Eisengruben von Ryddarhita in Schweden stammte, fand 1803 Klaproth[3]) und zu gleicher Zeit mit ihm Hiesinger und Berzelius[4]) eine Erde in jenem Mineral, die ihrer braunen Farbe wegen den Namen Ochroiterde oder Cererde erhielt.

1839 nahm Mosander[5]) das Studium dieser neuen Erde wieder auf und erkannte schon frühzeitig im Gange seiner Untersuchungen, dass das Ceroxyd von einem anderen Oxyd begleitet sei, dessen Isolierung ihm teilweise aus Mangel an Mineral nicht gelang. Nachdem aber dieser Forscher in den Besitz grösserer Mengen Cerit gekommen war, konnte er bald den Nachweis für die Richtigkeit seiner Annahme führen. Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension der Erdhydroxyde erhielt derselbe ein orangegelbes Pulver als Niederschlag. Nachdem das Chlor keine Veränderung mehr hervorrief, wurde abfiltriert und die klare Flüssigkeit mit Kalilauge im Überschuss versetzt, wodurch sich ein hellvioletter Niederschlag bildete. Bei Luftzutritt wurde dieser Niederschlag bald wieder

[1]) Cronstedt, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1751 pag. 227.
[2]) Bergmann, das. 1784 pag. 121.
[3]) Klaproth, A. Gehl, 2, 303; Beiträge 4, 141.
[4]) Hiesinger und Berzelius, Afhandl. i. F. K. M. 1. 58; A. Gehl 2, 397.
[5]) C. G. Mosander. Förh. Skand. Naturforsch. Stockholm, 1842 387; P. A. 56, 503; J. f. pr. Ch. 1843, 30, 276; A. 32, 235.

gelb, weshalb er nochmals mit Chlor behandelt und diese Manipulation so lange fortgesetzt wurde, bis der durch Kalilauge entstandene Niederschlag dem Sauerstoff der Luft gegenüber unverändert hellviolett blieb. Es handelte sich also hier um zwei verschiedene Körper, von denen der eine mit Chlor höher oxydierbar war und in den Niederschlag ging, während der andere hierdurch in Lösung gehalten wurde. Mosander nannte das Element, welches sich im Niederschlag als orangegelbes Pulver befand **„Cerium"** und das zweite Element mit seinen violetten Salzen „Lanthan."

Mehrere Erscheinungen bei der Untersuchung der Eigenschaften dieser Lanthansalze liessen Mosander vermuten, dass das erhaltene Lanthanoxyd noch von einigen unbekannten Oxyden begleitet sei. Im Anfange des Jahres 1840 gelang es diesem vorzüglichen Beobachter durch Umkrystallisieren der wasserfreien Sulfate das alte Lanthan von der Substanz, welche die braune Farbe des Oxydes verursachte, zu befreien. Da dieses neue Element immer in Verbindung mit dem eigentlichen **Lanthan** vorkam, bezeichnete man es mit **Didymium** (δίδυμος, Zwilling).

Aus einem Didym, welches aus Samarskit hergestellt war, schied Delafontaine[1]) 1878 eine Erde ab, die er Decipium nannte. Etwas später fand in einem solchen Lecoq de Boisbaudran[2]) durch spectral-analytische Untersuchungen ein neues Element, das **Samarium.** 1881 erkannte Delafontaine diese Erde in seinem Decipium, aus welchem er sie auch isolieren konnte. Alsdann veröffentlichte Marignac[3]) seine Studien über die Oxyde des Samarskits; er entdeckte, dass die Oxyde des Didyms und des Terbiums von zwei neuen Oxyden begleitet waren, welche er Yα und Yβ nannte. Die Salze von Yα waren farblos und gaben kein Spectrum. Lecoq de Boisbaudran[4]) fand 1886 das von

[1]) Delafontaine, Compt. rend. 87. 632.
[2]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 89, 212.
[3]) Marignac, Compt. rend. 90, 899; Soret, Compt. rend. 91. 380; Marignac, A. G. 156, 7
[4]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 102, 647.

Smith[1]) als neu beschriebene Mosandrium als aus Yα und Terbium bestehend und schlug mit Marignac's Genehmigung vor, Yα **Gadolinium** zu nennen.

Unter Terbium verstand man früher nach Delafontaine die von Berlin, Bahr und Bunsen entdeckte Erbinerde. Jetzt versteht man darunter die am dunkelsten gefärbte der Yttererden, ein Gemengteil der Erbin- und nicht der Terbinerde Mosanders.

Nachdem die Einheitlichkeit des Didyms durch Brauner[2]) und Cleve[3]) angefochten wurde, ohne jedoch die Beziehungen der fraglichen Komponenten zum alten Didym klar zu legen, zerlegte 1885 v. Auer v. Welsbach[4]) dasselbe in zwei neue Elemente, **Neodym** und **Praseodym,** welche characteristische chemische Verschiedenheit zeigen, deren Salze insbesondere zwei völlig verschiedene Absorptionsspectren geben, als deren Summe das der alten Didymsalze anzusehen ist.

Im Laboratorium der Welsbach Light Compagnie in Gloucester stellte Shapleigh durch wiederholtes Umkrystallisieren der Ammondoppelnitrate zum ersten Male grössere Quantitäten von Praseodymmaterial her, welches zu allen weiteren Arbeiten von Brauner[5]), Jones[6]), Muthmann-Roelig[7]) und Stützel[8]) gedient hat. V. Scheele[9]) stellte sein Praseodym selbst her und gab eine genaue Beschreibung vieler Salze, sowie eine Atomgewichtsbestimmung desselben. Noch im vorigen Jahr befand sich in der von der deutschen chemischen Gesellschaft herausgegebenen Atomgewichtstabelle bei dem Atomgewicht des Praseodyms ein

[1]) Smith, Compt. rend. 87, 146.
[2]) Brauner, Monatshefte 3, 487.
[3]) Cleve, Über einige Lanthan- u. Didymverunreinigungen, Übersicht d. kgl. wissenschaftlichen Akademie 1878.
[4]) v. Auer v. Welsbach, Monatshefte 6, 477.
[5]) Brauner, Monatshefte 3, 487. Journ. Chem. Soc. 191, 70.
[6]) H. C. Jones, Americ. Chem. J. 20, 345.
[7]) Muthmann u. Roclig, Zeitschrift für anorg. Chemie 16, 450 u. Ber. 31, 1718.
[8]) Ludwig Stützel, Inaugural-Dissertation, Universität München. 1899.
[9]) C. v. Scheele, Zeitschrift f. anorg. Chem. 17, 310 und 18, 352 (1898).

Fragezeichen, welches die elementare Natur desselben in Zweifel setzen sollte. 1900 hat diese Gesellschaft das Fragezeichen mit der Bemerkung fortgelassen, dass jetzt alle Zweifel über die Einheitlichkeit des Praseodyms gewichen sind.

Krüss und Nilson[1]), ferner Crookes[2]), Schottländer[3]), Bettendorf[4]) und Forsling[5]) haben sich gegen die einheitliche Natur des Praseodyms ausgesprochen. Krüss und Nilson, sowie Crookes sind der Ansicht, dass fast jeder Absorptionsbande des Didyms ein eigenes Element entspricht. Crookes behauptet, dass sich sämtliche Banden bis auf die breite violette λ 443 durch basische Methoden fortfractionieren lassen; Schottländer hat ein Neodympräparat erhalten, welches von den Praseodymbanden nur noch λ 469 zeigte, wofür allerdings dieser Chemiker eine Coincidenz annimmt, und Bettendorf glaubte, die gelbe Linie aus dem Praseodym wegfractioniert zu haben, sodass also demnach das Praseodym wenigstens aus vier Elementen bestehen würde. Durch die Arbeit von Scheele könnte man annehmen, dass die Angaben von Bettendorf widerlegt sind. Was die Beobachtungen Schottländers anbelangt, komme ich im Verlauf meiner Arbeit noch besonders darauf zurück. Krüss und Nilson, sowie Crookes scheinen keine Versuche zu einer vollständigen Trennung gemacht zu haben und ihre Schlüsse sind manchmal mehr philosophischer Natur.

Was das Neodym anbelangt, so ist es sicherlich viel schwieriger in reinem Zustand zu erhalten, als das Praseodym; vollkommen reines, d. h. praseodymfreies Neodym ist überhaupt noch nicht dargestellt worden, selbst Auer v. Welsbach's Präparat enthielt nach L. Haitinger[6]) noch fremde Erden und Shapleigh's Salze enthalten nach meinen

[1]) Krüss und Nilson, Berichte 20, 2134 und 3067; Ber. 21, 585.
[2]) Crookes, Journ. of the Chem. Society 55, 259.
[3]) Schottländer, Berichte 25, 1—378 und 569.
[4]) Bettendorf, Annal. d. Chem. u. Pharm. 256. 159
[5]) Forsling, Bihang till kongl. svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar 18, 1 No. IV u. No. X.
[6]) L. Haitinger, Monatshefte 1891, 12, 362.

Bestimmungen noch ca. 4 % Praseodym. Harry C. Jones[1]) sagt auch, dass es nach den jetzigen Darstellungsmethoden unmöglich ist, reines Neodym zu erhalten, denn die Ammondoppelnitrate eignen sich wohl zur Darstellung von Praseodym, aber nicht von Neodym. Ich verweise ferner auf die Arbeiten von Brauner[2]) und Muthmann und Roelig[3]).

Über die Einheitlichkeit des Neodyms Spekulationen anzustellen wäre etwas schwieriger wie beim verhältnismässig einfachen Spectrum des Praseodyms. Die Zahl der Banden ist eine viel grössere und die Untersuchung wird noch besonders dadurch erschwert, dass in Neodymsalzlösungen die Absorptionsbanden sowohl durch Konzentrationsveränderungen als auch durch Änderung des säurebildenden Bestandteiles einmal in einzelne Linien aufgelöst werden, das andere Mal auch ihre Wellenlängen ganz erheblich ändern.

Die Absorptionsbanden des Didyms.

Durch die Untersuchungen optischer Eigenschaften salpetersaurer, salzsaurer und schwefelsaurer Didymlösungen entdeckte J. H. Gladstone[4]) Ende der fünfziger Jahre ein sehr feines Reagens darauf. Die rote salpetersaure Lösung absorbiert völlig die violetten Strahlen, die blassroten schwefelsauren Salzlösungen oder die des Chlorids thuen dieses aber nicht. Alle drei Lösungen zeigten dagegen im Spectrum eine andere characteristische Erscheinung, welche z. B. noch $^1/_{000}$ schwefelsaures Didym in einer $^1/_2$ Zoll dicken Schicht deutlich erkennen liess. Diese Erscheinung besteht in dem Auftreten zweier sehr schwarzer Linien, wie Gladstone sagt, zwischen denen ein sehr heller Teil des Spectrums sich befindet. Die eine Bande liegt im Gelb unmittelbar hinter der Frauenhofer'schen *D*, die andere im Grün mitten zwischen

[1]) Harry, C. Jones, Central-Blatt, Ref. 1898, II, 172.
[2]) Brauner, Journ. Chem. Soc. 191. 70.
[3]) Muthmann und Roelig, Zeitsch. f. anorg. Chem. 11, 450 u. Ber. 31, 1718.
[4]) J. H. Gladstone, Quart. Journ. of the Chem. Soc. X No. 39, pag. 219; Journ. f. pract. Chem. 1858—73, 380 Notiz über Erkennung des Didyms.

E und *b*. Krystalle des schwefelsauren Didyms zeichneten sich durch die gleichen Erscheinungen aus.

Mit der Vervollkommnung optischer Instrumente musste natürlich die Erkenntnis der feineren Natur dieser von Gladstone zuerst beobachteten Absorptionsbanden gleichen Schritt gehen, weshalb 1862 Erdmann[1]) bereits sieben Banden im Didymspectrum konstatieren konnte. Er bestimmte die Lage der einzelnen Banden nach der Bunsenschen Skala und war der Erste, welcher die drei blauen Praseodymbanden bemerkte. Zu gleicher Zeit mit Erdmann untersuchte N. Rood[2]) das Spectrum einer 12 Zoll langen konzentrierten Schicht von salpetersaurem Didymoxyd und fand zwölf deutliche Linien. 1865 beobachtete Delafontaine[3]) neun Absorptionsbanden in einer sieben bis acht cm dicken Schicht; 1866 zeichnen Bahr und Bunsen[4]) und Bahr[5]) allein das Absorptionsspectrum einer Didymlösung mit elf Linien, darunter die drei blauen Praseodymbanden und die zwischen λ 481,2 und λ 469,5 gelegene Bande, die wahrscheinlich mit der Soretschen *X*- oder einer Samariumlinie übereinstimmt und bereits 1862 von Erdmann beobachtet wurde.

1868 führt H. Zschiesche[6]) an, dass $\frac{1}{2800}$ Didymoxyd in einer siebzehn cm langen Schicht noch eine Linie zeige, die jedenfalls die gelbe Neodymbande war. Im Jahre 1871 erschien eine Arbeit über diesen Gegenstand von C. Erk[7]), der eine Didymnitratlösung in einer vier cm dicken Schicht untersuchte und das Spectrum mit sieben Absorptionsbanden zeichnete, die im Wesentlichen mit den Erdmann'schen Bestimmungen zu vergleichen sind. Bei sehr verdünnten Lösungen waren nur die beiden Streifen im Gelb und Grün

---

[1]) Nachschrift im Journ. f. pract. Chem. 1862, Bd. 85, 394—395.
[2]) N. Rood, Sill. Am. J [2] 34, 189. — Pogg. Annal. 117, 350.
[3]) Delafontaine, Ann. d Ch. u. Ph. 135, 194. — Journ. f. pract. Chem. 94, 303.
[4]) Bahr und Bunsen, Ann. d Chem. u. Ph. 137, 1.
[5]) Bahr, Pogg. Annal. 138, 100.
[6]) H. Zschiesche, Journ. f. pract. Chemie. 104, 174.
[7]) C. Erk, Zeitschrift Chem., N. F. 7, 100.

sichtbar, doch trat derjenige im Gelb nach jenen Beobachtungen stets stärker auf.

1875 stellte Heinrich Bührig[1]) fest, welches die geringste Didymmenge ist, die sich mit den damaligen Spectralapparaten nachweisen liess. In einer zweiundzwanzig cm dicken Schicht konnte er schon damals $\frac{1}{15\,375}$ Didymoxyd nachweisen und in einer zweiundfünfzig cm langen Schicht sogar $\frac{1}{46\,296}$ Didymoxyd. Verfasser ventiliert ferner zum ersten Mal die Frage, ob die Gegenwart von Cer das Didymspectrum schwächt oder gar teilweise vernichtet, und findet seine Annahme nicht bestätigt. 1886 hat dann C. Bailey[2]) den Nachweis geführt, dass die Gegenwart fremder Erden manchmal das Spectrum sehr beeinflusst.

Mit einem vollkommneren Spectralapparat hat Bührig zu jener Zeit drei weitere Absorptionsbanden im Didymspectrum konstatieren können, sodass die Zahl derselben bis 1875 auf vierzehn angewachsen war. Laurence Smith und Lecoq de Boisbaudran[3]) bemerkten 1878, dass das Didymnitrat in neutralen oder schwach sauren Lösungen ein Absorptionsspectrum giebt, welches fast mit dem des salzsauren Salzes identisch ist. Wurde jedoch ein Überschuss von Salpetersäure angewendet, so zeigte sich eine bedeutende Veränderung im Spectrum, welche leicht zu Irrtümern Veranlassung geben kann. Bunsen[4]) hatte bereits 1866 darauf aufmerksam gemacht, dass das Spectrum der Didymsalze sich mit Änderung des sauren Bestandteiles verschiebe. Bunsen untersuchte das Chlorid, Sulfat und das Acetat und bemerkte, dass bei diesen Salzen die Streifengruppen in der Ordnung der waschsenden Moleculargewichte der wasserfreien Salze nach dem roten Ende des Spectrums hin verschoben werden. Da diese Erscheinung für die Chemie der Didymerden von Wichtigkeit ist

[1]) Heinrich Bührig, Journ. f. pract. Chemie 12, 209.
[2]) G. Bailey, Berichte 21, 1 — pag. 1520.
[3]) Laurence Smith und Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 88, 1167.
[4]) Bunsen, Annal. d. Phys. u. Chem. 128, 100.

und ein Ausserachtlassen zu den grössten Täuschungen führen kann, so untersuchten Muthmann und Stützel[1]) 1899 diese Eigentümlichkeiten an den Chloriden, Nitraten, Lactaten und Acetaten des Neodyms und Praseodyms näher. Beweisend geht aus dieser Arbeit hervor, dass das Absorptionsspectrum nicht abhängig ist von dem Moleculargewicht der wasserfreien Salze, wie Bunsen aus seinen Beobachtungen schloss.

Den Einfluss der Wärme auf die Veränderlichkeit des Didymspectrums hat bereits 1874 C. Hartley[2]) untersucht. Schon im Jahre 1879 zog M. Delafontaine[3]) die Einheitlichkeit des Didyms in Zweifel, indem er die Lösungen des Didyms aus dem Samarskit spectroscopisch verschieden fand mit denjenigen, welche aus Cerit hergellt waren.

Genaue Wellenlängen vom Didym- und Samariumspectrum wurden 1883 von Rob. Thalén[4]) gemacht, nachdem J. L. Soret[5]) 1880 bereits die ultravioletten Banden des Didyms gemessen hatte. Die Bande λ 474,5, die ich als λ 475 in meinen Präparaten bestimmte, soll nach den Angaben von Thalén dem Holmium angehören, während Soret dieselbe dem Elemente X zurechnet; λ 430 soll jedenfalls λ 433 sein, λ 427,5, dem Didym angehörig, wird von verschiedenen Chemikern angezweifelt und von Soret auch dem sogenannten Element X beigeordnet.

1885 zerlegte bekanntlich Auer v. Welsbach[6]) das alte Didym in zwei neue Elemente — Neodym und Praseodym, sodass wir von diesem Zeitpunkt ab auch mit anderen Absorptionsbanden zu rechnen haben, die natürlich Teile des Didyms sind. Neodym ist, wie gesagt, noch nicht in reinem Zustand erhalten worden, denn es haften ihm gewöhnlich circa 4 % Praseodym, etwas Samarium und die Bande λ 475, die nach Soret dem Element X angehören soll, an.

---

[1]) Muthmann und Stützel, Berichte 1899, Heft 17, pag. 2661.
[2]) C. Hartley, Berichte 7, 740.
[3]) M. Delafontaine, Compt. rend. 87, 634.
[4]) Rob. Thalén, Journ. physical. [2] 2, 446—449.
[5]) J. L. Soret, Compt. rend. 71, 378. — Chem. Centr. 1880, 662.
[6]) Auer v. Welsbach, Monatshefte f. Chemie 6, 477.

Forsling[1]) hat die zum Neodym gehörigen Banden gemessen und giebt dafür folgende Wellenlängen an: λ 689,2, λ 679,8, λ 672,0, λ 636,0, λ 628,5, λ 625,0, λ 621,5, λ 583,4, λ 580,8, λ 578,5, λ 575,4, λ 573,3, λ 571,6, λ 532,3, λ 525,4, λ 521,6, λ 520,5, λ 512,0, λ 511,0, λ 508,9, λ 474,5, λ 459,5, λ 434,0, λ 432,5, λ 427,3, λ 380,6, λ 380,0.

λ 474,5, λ 432,5 und λ 459,5 betrugen nach meinen Messungen λ 475,0, λ 433,0 und λ 460,0 und gehören jedenfalls nicht zum Neodym.

Das Praseodymspectrum ist dagegen recht einfach, denn es besteht nur aus den fünf Banden: λ 596,6, λ 591,7, λ 481,3, λ 468,7, λ 443,3.

William Crookes[2]) versuchte durch andere Trennungsmethoden zu diesen Komponenten zu gelangen und erhielt wesentlich andere Spaltungsproducte. Das spectroscopische Verhalten führt ihn zum Schluss, dass die beiden von Auer v. Welsbach dargestellten Erden nicht als wirkliche chemische Elemente zu betrachten sind, sondern dass sie zwei Gruppen von Molekülen darstellen, in welchen das komplexe Molekül Didym bei einer besonderen Fractionsmethode gespalten ist.

Noch in demselben Jahre erschien eine Arbeit von Gerhard Krüss und L. F. Nilson[3]), die in sämtlichen wissenschaftlichen Kreisen viel Aufsehen erregte, denn nach den Untersuchungen dieser Verfasser sollte das alte Didym aus wenigstens zehn neuen Elementen bestehen, die aber alle aus Intensitätsbeobachtungen einzelner Banden verschiedener Materialien hervorgegangen waren. Da die Schlüsse dieser Forscher manchmal etwas gewagt waren, so blieb diese Arbeit auch nicht unbeantwortet. G. Bailey[4]) suchte bald darauf in einer weiteren Untersuchung über die Veränderlichkeit der Absorptionsbanden bei Gegenwart anderer Erden Krüss und Nilson zu widerlegen.

---

[1]) Forsling, Bihang till kongl. svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar 18, 1 No. IV. u. No. X.

[2]) William Crookes, Chem. News 54, 27 1886.

[3]) G. Krüss und L. F. Nilson, Berichte 20, 2134—2171.

[4]) G. Bailey, Berichte 21, 1. — 1520.

Es folgten dann die bereits angeführten Untersuchungen von Bettendorf, Schottländer und Forsling, in welchen die Einheitlichkeit des Praseodyms angefochten wird, und in letzter Zeit erschien eine Arbeit von v. Scheele[1]), die den Beweis erbringen will, dass Praseodym ein Element ist.

Es wird nun im Folgenden meine Aufgabe sein, die verschiedenen Angaben einer genauen Prüfung zu unterziehen und an der Hand einer neuen Trennungsmethode die Zerlegbarkeit des Praseodyms aufrecht zu erhalten.

Zu diesem Zweck ist es vorzuziehen, zuerst den Gang dieser Trennungsmethode bei den Ytterit- und Ceriterden zu beschreiben, da sich hieraus direkt die Zerlegbarkeit des Praseodyms ergiebt.

---

[1]) v. Scheele, Zeitschrift f. anorg. Chemie 17, pag. 310 u. f.

Spezieller Teil.

Die neue Trennungsmethode.

Die neutralen Chromate der seltenen Erden sind ausnahmslos schwerer löslich, als die entsprechenden Sulfate. Versetzt man irgend eine neutrale Salzlösung der Cerit- oder Gadoliniterden mit Kaliumchromatlösung, so erhält man selbst bei grosser Verdünnung Niederschläge, die nach genügendem Auswaschen völlig frei von Alkali sind und, wenn krystallinisch, der allgemeinen Formel

$$R_2 (Cr. O_3)_3 + n H_2 O$$

entsprechen. Der Wassergehalt wechselt, wie nicht anders zu erwarten, mit der Temperatur und der Natur der Metalle; meist krystallisieren die Chromate mit acht Molekülen Wasser, indessen existieren, wie bei den Sulfaten, sicher auch andere Hydrate, welche noch nicht näher untersucht sind.

Diese neutralen Erdchromate bieten nun, wie ich gefunden habe, ein vorzügliches Mittel zur Trennung der Erdgemische. Ich habe durch fraktionierte Fällung mit Kaliumchromat Trennungen in relativ kurzer Zeit ausführen können, die nach den früher üblichen Methoden nur mit grossem Aufwand von Mühe und Material zu erzielen waren. Dabei stellte sich, wie ich unten näher darlegen werde, die merkwürdige Thatsache heraus, dass man beim Fraktionieren weitaus am schnellsten zum Ziele kommt, wenn die leicht löslichen Dichromate mit gelbem Kaliumchromat behandelt werden. Meine Versuche erstrecken sich sowohl auf die Ytterit- als auch Ceriterden, und sollen dieselben im Folgenden in dieser Reihenfolge behandelt werden.

Wenn man Erdgemische, welche wie das käufliche sogenannte Yttriummaterial aus sechs oder mehr Komponenten bestehen, durch Fällung fractionieren will, so hat man bei den Manipulationen eine Anzahl von Vorsichtsmassregeln anzuwenden, die, so nebensächlich sie erscheinen, doch das Gelingen der Trennung in hohem Masse beeinflussen. In allen Fällen ergaben zahlreiche Vorversuche folgende Bedingungen für eine möglichst schnelle Trennung:

I. Sowohl die Erdsalzlösungen als auch die Kaliumchromatlösungen müssen stark verdünnt sein.

II. Die Flüssigkeit muss während der ganzen Fällung im heftigsten Sieden erhalten werden.

III. Der entstehende Niederschlag muss auf's Feinste verteilt und mit der Flüssigkeit in möglichst innige Berührung gebracht werden.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, habe ich bei meinen Versuchen folgende Anordnung verwendet:

Die zu fällenden Flüssigkeiten wurden in grossen tubulierten Retorten zunächst fast bis zum Sieden erhitzt und dann ein starker Dampfstrom eingeleitet. Um Verspritzen zu vermeiden, lässt man den Retortenhals schräg aufwärts ragen. Ausser dem Dampfzuleitungsrohr wurde durch den Tubus noch ein zweites, mit Quetschhahn verschliessbares Rohr geführt, welches durch eine Hebervorrichtung langsames Eintropfen der Kaliumchromatlösung aus einer kalibrirten Glasflasche ermöglichte. Dieses Rohr war so angebracht, dass die durch jeden Tropfen erzeugte minimale Fällung sofort in der ganzen, in heftigster Bewegung befindlichen Flüssigkeit verteilt wurde. Entsprechend grosse Rundkolben mit weiten Hälsen können ebenso zur Verwendung kommen, müssen aber auch eine schräge Stellung erhalten. Um unter gleichmässigen Bedingungen zu arbeiten, wurde nach jeder Fraction die Flüssigkeit durch Eindampfen wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht. Die ersten Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass in die siedende, mit einem Rührwerk

in Bewegung gehaltene Flüssigkeit die Chromatlösung eingetropft wurde; auch probierte ich, bei jedem Versuch die ganze, für die einzelne Fraction berechnete Chromatlösung auf einmal einzugiessen und den Niederschlag durch Kochen und Rühren fein zu verteilen. Es stellte sich aber heraus, dass in beiden Fällen die Trennung nie so glatt erfolgt wie bei der zuerst beschriebenen Methode. Was man an Zeit gewinnt, geht nachher durch das nothwendige öftere Wiederholen der Fällungen wieder verloren. Besonders das Tropfen ist unbedingt nötig, denn sonst fallen die Erdchromate meistens amorph aus und werden selbst nach mehrstündigem Kochen nicht krystallinisch.

Ich habe nun die beschriebene Methode auf die verschiedensten Erdgemische angewendet und will in erster Reihe einige Vorversuche beschreiben, die mir ein Mittel lieferten, in relativ kurzer Zeit reinste Yttria darzustellen.

Ytterit- (Godolinit-) Erden.

Als Ausgangsmaterial diente ein Erdgemisch, das unter der Bezeichnung «Yttrium oxydatum purum» in den Handel gebracht wird und in Wirklichkeit nur zum Teil aus Yttria besteht, daneben aber die Oxyde so ziemlich aller übrigen seltenen Erden enthält.

Ich fand mit Hilfe des Absorptionsspectrums circa zwölf bis fünfzehn % Erbinerde; ebenso liessen sich Neodym- und Praseodymoxyd in kleinen Mengen nachweisen. Beim Verarbeiten grösserer Mengen konnte man sogar in einigen Fractionen einzelne Samariumlinien nachweisen. Spuren von Cer ergab die Wasserstoffsuperoxydreaction und Gadolinium konnte Hr. Prof. Muthmann im Kathodolumineszenz-Spectrum nachweisen. Was sich also von seltenen Erden mit Hilfe einfacher Reactionen erkennen lässt, war in grösserer oder kleinerer Menge in meinem Gemisch nachweisbar.

Um nun zu konstatieren, wie sich das Oxyd bei der oben beschriebenen Fractionierungsmethode verhält, wurden

40,0 gr mit circa 90,0 gr Chromtrioxyd verrieben und in einem Liter Wasser in kleinen Portionen eingetragen, worauf unter heftiger Reaction Lösung zum Dichromat erfolgte. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Kaliumchromatlösung bis zur beginnenden Trübung versetzt und in einer zwei Liter fassenden Retorte so verarbeitet, dass die ganze Menge in sechs Fractionen zerlegt wurde. Diese wurden nun einzeln eingehender untersucht.

Fraction I, erhalten mit 250 ccm 10% Kaliumchromatlösung in zwei Stunden, lieferte nur 1,1 gr Oxyde, da die Erdlösung offenbar noch Polychromate enthielt. Die Chromate waren ganz dunkelbraun, die Oxyde viel dunkler gefärbt als das Ausgangsmaterial. Das Absorptionsspectrum ergab bedeutende Anreicherung an Erbinerde. Während eine 10% Lösung des Ausgangsmaterials die roten Erbiumbanden nicht zeigte, traten dieselben in der ersten Fraction deutlich hervor. Schätzungsweise enthielten die Oxyde circa 25% Erbinerde. Das Didymspectrum war unbedeutend verstärkt.

Fraction IIa, ebenso erhalten wie die erste, bestand aus 34,0 gr hellgelber, feiner Krystallnädelchen mit gerader Auslöschung. Die Oxalate waren schön intensiv rosa gefärbt und lieferten 13,6 gr Oxyd. Auch hier war eine Anreicherung an Erbinerde zu konstatieren. Die Oxyde enthielten etwa 20% davon, sie besassen ebenfalls eine viel intensivere, mehr ins Orange spielende Färbung als die Ausgangsoxyde, was auf bedeutende Anreicherung an Terbin hindeutet.

Beim Eindampfen der Lösung auf das ursprüngliche Volumen von einem Liter wurde

Fraction IIb erhalten; 10,5 gr Chromate, welche 6,04 gr Oxyde gaben. Die Krystallisation bestand, wie eine mikroscopische Untersuchung zeigte, aus einem Gemenge dreier verschiedener Körper; es wurden beobachtet 1) feine gelbe Nädelchen wie bei Fraction IIa,

2) orangerote, dicke, flächenreiche Prismen fast wie Kaliumdichromat aussehend, stark doppelbrechend, und 3) glasglänzende Krystallkrusten von eigenartig olivgrüner Färbung, scheinbar aus regulären Oktaëdern von schwacher — vielleicht anormaler — Doppelbrechung bestehend, welche die Hauptmenge, etwa zwei Drittel der Fraction, bildeten. Da die Chromate von Fraction IIa etwa 40 %, die von Fraction IIb etwa 58 % Oxyde ergaben, so muss man annehmen, dass die letzteren weniger Krystallwasser enthielten, als die ersteren, was recht auffallend ist, da die Temperatur bei der Bildung beider Salze doch dieselbe war. Noch auffallender war mir der Umstand, dass die Oxyde beider Fractionen sich in Farbe und Erbingehalt kaum unterschieden. Nur eine Abnahme des Didymspectrums war bei Fraction IIb zu konstatieren.

Fraction III wurde mit 300 ccm 5% Kaliumchromatlösung erhalten, 17,6 gr Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge der gelben Nädelchen und der orangefarbenen Prismen. Daraus 7,04 gr Oxyde, in der Farbe fast genau wie das Ausgangsmaterial; Erbingehalt circa 10 %, Didymlinien kaum noch sichtbar. Beim Eindampfen des Filtrats wurden nur geringe Mengen Chromat erhalten, die im Ganzen 0,4 gr Oxyde gaben; dieselben wurden mit Fraction III vereinigt.

Ein ähnliches Gemenge zweier verschiedener Krystallisationen ergab

Fraction IV, genau so ausgeführt wie Fraction III. Hier wurden die beiden Arten von Krystallen nach Möglichkeit mechanisch von einander getrennt und gesondert untersucht; es wurden erhalten:

orangefarbene Prismen 7,85, daraus 2,55 gr Oryd = 32,5 %
hellgelbe Nädelchen 7,00, „ 2,8 „ „ = 40 „

Der Gehalt der Chromate an Oxyd war also hier gegen die vorigen Fractionen wesentlich zurückge-

gangen, was auf eine Anreicherung einer Erde mit kleinem Aequivalent, also Yttria hindeutet. In der That liess sich in beiden Fractionen eine Verminderung von Erbin konstatieren, sie enthielten nur noch etwa 2,5 % davon. Die Oxalate erschienen nur noch ganz schwach, die Lösungen der Oxyde garnicht mehr gefärbt. Auch der Gehalt an Terbin war, nach der Farbe der Oxyde zu urteilen, noch weiter zurückgegangen. Einen wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Oxyden zeigte das Spektroscop nicht.

Beim Eindampfen der Lösung erhielt ich das dunkelorange gefärbte Chromat einer noch leichteren Erde; 7,5 gr ergaben 2,065 gr Oxyd = 27,4 %. Das Oxyd war fast weiss, das Erbinspectrum in der konzentrierten Lösung nur angedeutet.

Fraction V, genau wie die beiden vorigen ausgeführt, lieferte sowohl direkt, als auch durch Eindampfen der filtrierten Flüssigkeit Chromate fast reiner Yttria. Dieselben bestanden aus prächtig orangefarbenen Prismen. Direkt wurden 4,2 gr erhalten, beim Eindampfen 1,5 gr Oxyd. Farbe der Oxyde rein weiss, keine Spur von Absorptionsspectrum, selbst in sehr konzentrierter Lösung. Fast genau so verhielt sich das Oxyd von

Fraction VI, den Rest, der in Lösung befindlichen Erden darstellend; 5,7 gr Chromate, daraus 1,5 gr Oxyd = 27,4 %. Der Niederschlag wurde mit einem grossen Überschuss Kaliumchromat, 250 ccm einer 10 % Lösung, hergestellt, um alle Erden auszufällen. Auch hier war der Niederschlag einheitlich und bestand aus tiefrot gefärbten, kurzen Prismen, welche sich häufig zu symmetrisch-sternförmigen, aus vier Einzelkrystallen bestehenden Gebilden aneinander lagerten.

Die restierende Lösung, aus der Kaliumchromat nichts mehr fällte, wurde mit Natronlauge behandelt;

der schleimige Niederschlag bestand aus Magnesia, Kalk, Yttria und Gadolinium.

Atomgewichtsbestimmungen.

Zur Identifizierung der Fractionen V und VI, welche allen ihren Eigenschaften nach aus reiner Yttria bestehen mussten, wurden Aequivalentgewichtsbestimmungen ausgeführt, deren Resultate kurz angeführt werden sollen. Die endgültige Reinigung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Oxyde etwa eine Stunde lang über dem Gebläse geglüht, dann in reinster, umdestillierter Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt wurden; diese Operation wurde viermal in Platingefässen wiederholt.

Schliesslich wurde die salpetersaure Lösung im Platintiegel mit einer reinen, zweimal aus einer Platinretorte umdestillierten Schwefelsäure eingedampft und die überschüssige Schwefelsäure unter den üblichen Vorsichtsmassregeln durch gelindes Glühen im Sandbade entfernt. Die Umwandlung der Sulfate in Oxyde geht bei der Yttria nur sehr langsam vor sich; ich musste fünfzehn bis zwanzig Stunden lang im heftigsten Gebläsefeuer erhitzen, um Gewichtskonstanz zu erzielen. Bei der Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum wurde für das Sulfat ein spezifisches Gewicht von 2,6, für das Oxyd ein solches von 5,0 in Anrechnung gebracht. Die Resultate waren folgende:

Fraction V.

Sulfat 1,75582 gr reduziert = 1,75636 gr
Oxyd 0,85570 „ „ = 0,85578 „
SO_3 0,90058 gr

Daraus das Atomgewicht = 90,12 (O = 16).

Fraction VI.

Sulfat 2,46505 gr reduziert = 2,46585 gr
Oxyd 1,19511 „ „ = 1,19523 „
SO_3 = 1,27062 gr

Daraus das Atomgewicht = 88,97 (O = 16).

Cleve[1]) fand für seine durch fractionierte Fällung der Oxalate auf's Sorgfältigste gereinigte Yttria das Atomgewicht 89,02, was mit der von mir für die sechste Fraction gefundenen Zahl so gut übereinstimmt, dass ich nicht anstehe, mein Präparat für völlig reine Yttria zu betrachten, während Fraction V noch kleine Mengen anderer Erden mit höherem Atomgewicht enthielt.

Die spezifischen Gewichte.

Ein ganz vorzügliches Mittel, um den Fortgang einer Fractionierung bei den seltenen Erden zu verfolgen, bieten die Dichten der Oxyde dar, und namentlich in der Yttriagruppe, wo es sich um Erden von sehr verschiedenem Aequivalentgewicht, also auch von sehr verschiedenem spezifischem Gewichte handelt, können diese wichtigen Konstanten oftmals die viel schwierigeren und zeitraubenden Aequivalentgewichtsbestimmungen geradezu entbehrlich machen. Wenn man bedenkt, dass die Dichte der Yttria etwa 5, die des Erbins etwa 8,8 und die des Ytterbins ungefähr 9,2 beträgt, und dass bei sorgfältigem Arbeiten die pyknometrische Methode völlige Sicherheit der Bestimmung in der zweiten Dezimale verbürgt, so sieht man ohne Weiteres ein, dass bei einem Gemisch von zwei solchen Erden eine Dichtebestimmung einer quantitativen Methode gleichkommt; in jedem Falle aber wertvolle Aufschlüsse über die Natur der zu untersuchenden Körper geben muss. Ich habe deshalb nie versäumt, diese wichtige Konstante bei meinen Arbeiten zu bestimmen und gebe in der nachfolgenden Tabelle die Zahlen für die oben beschriebenen Fractionen an. In der letzten Columne sind noch die Volume der bei jeder Fraction erhaltenen Oxyde beigefügt, deren Summe natürlich gleich dem Volumen des Ausgangsmaterials sein muss, mithin eine Kontrolle bietet.

[1]) Cleve, Compt. rend. 95, 1225.

Fraction	Gewicht	Dichte	Volum
I	1,1 gr	6,06	3,41
II	19,6 „		
III	7,4 „	5,62	1,31
IV	7,3 „	5,43	1,34
V	5,7 „	4,87	1,28
VI	1,5 „	4,83	
	42,6 gr		7,34 ccm
Ausgangs-material	41,29 gr	5,62	7,35 ccm

Die Uebereinstimmung ist befriedigend, umsomehr als die Gewichte der Einzelfractionen nur approximativ festgestellt wurden.

Wie man sieht, nimmt die Dichte von Fraction zu Fraction rapide ab, es werden demnach die Erden von grösstem Aequivalentgewicht zuerst ausgefällt. Fraction III zeigte dasselbe spezifische Gewicht wie das Ausgangsmaterial. Auffallend sind die niedrigen Zahlen, welche ich für die reine Yttria fand, nämlich 4,83, während Cleve[1]) und Höglund 5,028, Nilson und Pettersson[2]) 5,046 angeben. Dagegen stimmt ein von Ekeberg[3]) gefundener Wert 4,842 gut mit meiner Zahl überein.

Aus den oben angeführten Dichtebestimmungen ergiebt sich aber noch eine weitere, sehr wichtige Thatsache, nämlich die Gegenwart einer ziemlich bedeutenden Menge von einer Erde in dem Ausgangsgemisch, deren specifisches Gewicht wahrscheinlich zwischen dem der Yttria und des Erbins liegt. Nimmt man nämlich an, es seien der Hauptsache nach nur diese beiden Oxyde vorhanden, so würde sich der Prozentgehalt für Y_2O_3 auf 68,2, für Er_2O_3 auf 31,8 berechnen, und zwar nach den einfachen Gleichungen: $X + Y = 100$.

$$\frac{x}{4{,}831} + \frac{y}{8{,}640} = \frac{100}{5{,}620}$$

[1]) Cleve, Bih. Svensk. Vet. Afhandl. 1872, Bd. 1, Heft 8.
[2]) Nilson und Pettersson, Compt. rend. 91, 232.
[3]) Ekeberg, Philos.-Mag. 14, 346.

wo x und y die gesuchten Prozentzahlen, die Nenner der zweiten Gleichung die betreffenden spezifischen Gewichte bedeuten. Von einem so hohen Gehalt an Erbin kann nun aber nicht die Rede sein, denn das Spectroscop ergiebt im höchsten Falle 15 %, und es folgt daraus mit Notwendigkeit die Gegenwart einer weitren farblosen Erde. Nun habe ich, wie man sich erinnern wird, drei Arten von Krystallen beobachtet, nämlich rote Prismen, olivfarbige Octaëder und feine gelbe Nadeln. Die ersteren sind bestimmt an Yttrium reiche Salze, denn reine Yttrialösungen liefern nur solche Prismen. Die Octaëder halte ich für reich an Erbin, denn sie treten hauptsächlich in den ersten Fractionen auf, die ein intensives Erbinspectrum zeigten, und es dürfte daher jenes dritte Oxyd in den gelben Nadeln angehäuft sein.

Erwähnen möchte ich noch, dass Lanthan gänzlich ausgeschlossen ist, da dasselbe mit Kaliumchromat einen ganz characteristischen, scheinbar amorphen Niederschlag giebt, der in Wirklichkeit aus feinen Krystallglobuliten besteht. Auch die übrigen Erden, sowie Thorium, Samarium und Terbium kommen nicht in Betracht, sodass also nur noch Gadolinium und Ytterbin bleibt. Sicherlich ist übrigens die Menge der Yttria in den Gadolinitoxydgemischen viel kleiner, als man bis jetzt angenommen hat.

An dieser Stelle möchte ich noch darauf hinweisen, wie ausserordentlich schnell die neue Methode beim Fractionieren der Erdgemische zum Ziele führt. So gelang es, innerhalb einer Woche etwa 15 % der Yttria aus dem oben beschriebenen Material in völlig reinem Zustand zu gewinnen. Es ist dieses als ein sehr günstiges Resultat zu betrachten, denn die früher gebräuchlichen Methoden führen nur sehr langsam zum Ziel, und ist deshalb ja auch Cleve der Einzige, dem es bis jetzt überhaupt gelungen ist, reine Yttria zu erhalten; Bahr und Bunsen kamen nur zu einer Erde vom Atomgewicht 92,63.

Die Chromatmethode zur Reindarstellung der Yttria ist in ähnlicher Form schon vor vier Jahren von Moissan und

Étard angewendet worden, welche die Sulfate der Erdgemische mit Kaliumchromat fractionierten.

Die Beschreibung befindet sich in einer Abhandlung der genannten Autoren über Carbide seltener Erden — Compt. rend. 122, 573.

Auch die übrigen Ytteriterden lassen sich relativ leicht nach dieser Methode trennen. Ich habe z. B. mit verschiedenen erbiumreichen Materialien Versuche angestellt und dabei die Beobachtung gemacht, dass die Ceritelemente von Ytteritelementen bei richtigem Manipulieren durch ein bis zwei Fractionen zu trennen sind. Das Oxyd, welches in den Yttergemischen meistens die gelbliche bis bräunliche Farbe verursacht und jedenfalls Terbin ist, lässt sich gleich nach den Ceritelementen entfernen, während die anderen Elemente der Yttergruppe ihrem Aequivalentgewicht folgen, wie dieses oben bereits ausgeführt wurde. Vorzügliche Resultate habe ich gerade beim Erbium durch die Ammoniakmethode erhalten, und scheint mir diese Fractionierung, kombiniert mit der Chromsäuremethode, sehr geeignet, reines Erbium in verhältnismässig kurzer Zeit zu erhalten.

Bemerken möchte ich noch eine Thatsache, die vielleicht Schlüsse auf die Zerlegbarkeit des Erbiums gestattet. Bei Parallelversuchen mit erbiumreichen Materialien aus Yttrotantalit und Monazit stellte sich heraus, dass ein sehr erbiumreiches Material, welches mit Hilfe der Chromsäuremethode gewonnen war, eine Änderung im roten Teil des Spectrums zeigte. Während in einem gewöhnlichen Erbiumspectrum die Banden λ 656,5, λ 666 und λ 642 sich unter anderen als eine bestimmte Gruppe auszeichnen, in welcher die mittlere der drei Banden nach meinen Messungen von 655 bis 658 ging, also ein Maximum von λ 656,5 zeigte, λ 642 und λ 666 zu beiden Seiten als dünne Streifen auftraten, war das Bild dieser Gruppe im oben angeführten Fall ein wesentlich anderes. Zwei gleich dünne Banden, scharf konturiert, nehmen jene Stelle des roten Spectrums ein und ihre Wellenlängen betragen λ 643,0 und λ 656,5. Mithin

fehlte λ 666 und es ist eigentümlich, dass λ 656,5 dieselbe Intensität wie λ 643,0 zeigte.

Gadolinium reichert sich bei der neuen Trennungsmethode immer in den Endlaugen an, sodass die letzten Fällungen mit Kalilauge den grössten Teil desselben enthalten. Aus Monazit- und Ceritmaterialien erhielt ich Präparate, die Muthmann und Bauer[1]) einer genaueren Untersuchung unterzogen und mit Hilfe der Luminescenz-Spectren darin der Hauptsache nach Gadolinium nachwiesen. Dieselben Autoren konnten auch mit dieser Methode aus den käuflichen Thoriumpräparaten Gadolinium abscheiden.

Ceritelemente.

Bevor ich noch die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche über die Yttererden ausführte, hatte ich mich mit der Trennung der sogenannten Ceriterden beschäftigt; dabei zunächst das Verfahren eingeschlagen, welches von Muthmann und Roelig[2]) zur Reindarstellung des Neodyms empfohlen war, nämlich das Umkrystallisieren der wasserfreien Sulfate. Ich ging dabei von einem Kilogramm cer- und lanthanfreier Oxyde aus. Zur Darstellung der Sulfate wurde in der Weise verfahren, dass die Oxalate in kochende conc. Schwefelsäure eingetragen wurden, worin sie sich unter Entwicklung von CO und CO_2 umsetzten.

Die Sulfate lösen sich nicht in conc. Schwefelsäure und können leicht durch Abgiessen von der darüber stehenden Schwefelsäure getrennt werden. Nachdem die überschüssige Schwefelsäure durch Verdampfen in einer Platinschale entfernt worden war, wurden die feinst gepulverten wasserfreien Sulfate in Eiswasser im Verhältniss 1 : 3 unter beständigem Rühren in kleineren Portionen eingetragen und die Lösung darauf auf circa 20° erwärmt; es fällt dann, wie bekannt, ein Teil der Sulfate aus. Diese ausgefallenen Sulfate wurden

[1]) Muthmann u. Bauer, Ber. Jahrg. XXXIII, Heft 11 pag. 1758; das. Heft 13 pag. 2028–2031.

[2]) Muthmann u. Roelig, Berichte d. chem. Ges. 1898, Heft XI, pag. 1718.

wieder entwässert und in derselben Weise von neuem behandelt. Doch bald, etwa nach fünfzehnmaligem Umkrystallisieren, war die Menge der Krystalle so gering, dass das weitere Fractionieren aufgegeben werden musste. Bei der Untersuchung der einzelnen Fractionen stellte sich nun heraus, dass zwar im Anfang eine ziemlich schnelle Trennung vor sich ging, wie dieses ja nach der Löslichkeitscurve nicht anders zu erwarten war, dass aber bei weiterem Fractionieren die Trennung immer langsamer erfolgte, je mehr sich die Substanz an Neodym anreicherte. Zum Schluss wurde ein Präparat mit 96 bis 97 % Neodym erhalten, bei welchem trotz wiederholten weiteren Krystallisierens von einer weiteren Trennung nichts mehr zu bemerken war.

Offenbar weicht bei diesem Punkt die Zusammensetzung der Lösung von derjenigen der Mischkrystalle so wenig ab, dass ein weiteres Krystallisieren in Bezug auf die Trennung resultatlos bleiben muss. Man sieht also hieraus, dass man mit der Sulfatmethode das Reinigen des Neodyms nur bis zu einem bestimmten Punkt treiben kann, ähnlich wie bei den Ammondoppelnitraten, obwohl hier der Grund ein ganz anderer ist.

Um nun solche endgültige Reindarstellung des Neodyms zu erzielen, versuchte ich zunächst eine basische Methode, die bei anderen Erden oft mit gutem Erfolg angewendet worden ist, nämlich die fractionierte Fällung der Erdlösungen mit verdünntem Ammoniak. Zu diesem Zwecke wurde die zu fällende Lösung in entsprechend grossen emaillierten Töpfen zum Sieden erhitzt und unter starkem Rühren 1 % Ammoniaklösung langsam eingetropft. Ich ging hierbei von etwa 1 Ko. Didymoxyd aus und verwertete hierzu das von den oben angeführten Sulfatfractionen stammende Material. Dasselbe wurde in fünfundzwanzig Fractionen zerlegt. Die entstandenen Niederschläge liessen sich zu meinem Erstaunen sehr gut abfiltrieren und auswaschen, was vielleicht dem Umstande zuzuschreiben ist, dass ich von den Sulfaten ausging. Bei der Untersuchung der Niederschläge zeigte sich,

dass diese Ammoniakmethode zwar sehr gut dazu verwendet werden kann, die Didymelemente vom Lanthan zu trennen, dass aber eine Trennung der Didymcomponenten nicht im geringsten erreicht wird. Es ist ganz gleichgültig, ob man von dem gewöhnlichen Didym oder von stark neodymreichen Materialien ausgeht, die Niederschläge haben immer konstante Zusammensetzung, und zeigt die erste Fraction spectroscopisch genau dieselbe Zusammensetzung wie die fünfundzwanzigste. Die Didymerden unterscheiden sich also in Bezug auf Basizität so wenig, dass die erwähnte Methode nicht zum Ziele führte.

Ich kam nun auf die Idee, statt der Sulfate die schwerer löslichen Chromate zu einer Trennung zu verwenden, und zwar in der Weise, dass die Dichromate mit Kaliumchromat gefällt wurden, um das lästige Entstehen von basischen Salzen, das bei der Krüss'schen[1]) Form beobachtet wird, zu vermeiden.

Die Resultate dieser Chromsäurefractionen sollen nun im Folgenden beschrieben werden.

Das Verhalten des Cers.

Beim Auflösen roher Ceritoxyde, aus denen bereits der grösste Teil des Cers in Form von Ceriammonnitrat abgeschieden worden war, in der zur Bildung der Dichromate berechneten Menge Chromsäure blieb ein feinpulvriger, schwerer, prachtvoll orangerot gefärbter Niederschlag zurück, der auch beim Kochen mit einem Ueberschuss von Chromsäure sich nicht löste. Dieser Körper bestand, wie eine Analyse ergab, aus Cerichromat, und zwar einem basischen Salze. Der Farbenton wechselte etwas; krystallisierte Präparate zu erhalten, ist mir nicht gelungen; meistens war der Niederschlag durchaus amorph. Die Prüfung der übrigen abfiltrierten Flüssigkeit ergab, dass dieselbe nur noch Spuren von Cer enthielt, die übrigens beim Fractionieren mit Kaliumchromat in die allerersten Fractionen hineingehen. Zu den vielen

[1]) Krüss und Loose, Zeitschrift f. anorgan. Chemie 3, 92.

Methoden, die schon zur Trennung des Cers von den übrigen seltenen Erden dieser Gruppe angegeben sind, tritt also hier eine neue, recht bequem auszuführende hinzu. Behandelt man das Oxydgemisch mit Chromsäure im kleinen Ueberschuss, so geht alles in Lösung bis auf das Cer, das als basisches Cerichromat fast quantitativ zurückbleibt. Es war mir diese Beobachtung sehr willkommen, da die Methode gewisse Vorteile vor der von Muthmann und Roelig[1]) angegebenen hat, weil bei der Fällung des Cers mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Zinkoxyd einmal ein sehr schwer auszuwaschender Niederschlag von Cer- und Mangansuperoxydhydrat sich bildet, andererseits Zink in Lösung geht, dessen Entfernung ziemlich lästig ist. Übrigens möchte ich bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass durch die von Auer v. Welsbach[2]) angegebene basische Trennung des Cers von den übrigen Oxyden sehr gute Resultate erzielt werden, wenn es sich nicht um Reindarstellung des Cers handelt, denn es geht ein Teil des Didyms in den Niederschlag. Auch hat man darauf zu achten, dass sich kein Ammonsalz in der Lösung befindet, welches die Trennung direkt hindert.

Das Verhalten des Lanthans.

Die von dem erwähnten basischen Cerichromat abfiltrierte dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wurde nun mit Kaliumchromat in der Weise gefällt, wie ich dieses oben beschrieben. Zu diesem Zwecke bediente ich mich grosser Glasretorten, die zehn bis zwölf Liter fassten; in jede Retorte wurden sechs Liter Flüssigkeit eingefüllt, welche im Durchschnitt etwa 1400,0 gr Oxyde in Form von Dichromaten gelöst enthielten. Solche Fractionen wurden im Ganzen sechszehn ausgeführt, sodass also mehr als zwanzig Kilogramm Material, und zwar cerfreies, verarbeitet wurde. Diese Oxyde stammten zum Teil aus schwedischem Cerit her, zum grössten Teil aber wurde

[1]) Muthmann und Roelig, Berichte d. chem. Gesellsch. 1898, Heft XI, 1718.
[2]) Auer v. Welsbach, Monatshefte f. Chemie 1884, 5, fol 508 u. f.

Material verwendet, das bei der Thoriumdarstellung aus Monazit als Nebenprodukt gewonnen worden war. Das Letztere besass fast genau dieselbe Zusammensetzung wie das Material aus Cerit. Kleine Mengen von Thorium, welche dasselbe manchmal enthält, gehen von vornherein bei Behandlung mit Chromsäure zum Cer oder befinden sich in der ersten gefällten Fraction.

Schon bei der Durchführung des ersten Versuches wurde mir sofort klar, dass von allen Oxyden das Lanthan zuerst durch Kaliumchromat aus der Lösung gefällt wird. Allein die hellkanariengelbe Farbe der zuerst gefällten Chromate beweist dieses. Eine spectroscopische Untersuchung zeigte, ebenso eine Bestimmung durch Auskrystallisieren des Lanthans in Form von Ammondoppelnitraten, dass in den ersten Niederschlägen der Prozentgehalt an Lanthan sich mindestens verdoppelt hatte. Diese zuerst erhaltenen Fractionen bilden ein ausgezeichnetes Material zur Darstellung von reinem Lanthan, und zwar kann man dieses erhalten mit Hilfe der Chromsäuremethode selbst, als auch durch Umkrystallisieren der Ammondoppelnitrate. Ich habe diesen letzteren Weg vorgezogen und kann ihn in der Kombination mit der Chromsäuremethode nur empfehlen. Zu diesem Zwecke wurden die drei ersten Chromsäurefractionen vereinigt und die geringe Menge Cer, welche noch darin enthalten war, basisch entfernt, alsdann die Oxyde in Ammondoppelsalze umgewandelt und krystallisiert. Schon bei der zwölften Krystallisation wurden weisse Krystalle erhalten, deren $15\,\%$ Lösung in 30 cm dicker Schicht nur ein schwaches Praseodymspectrum zeigte. Gleichzeitig reicherten sich die Krystallisationen sehr schnell an Praseodym an und waren von rein grüner Farbe, weshalb gleich an dieser Stelle über das Praseodym berichtet werden soll.

Das Verhalten des Praseodyms.

Die neue Trennungsmethode lieferte die wichtigsten Resultate beim Praseodym, weil es sich herausstellte, dass die

Chromsäure auf die Didymcomponenten ganz anders fractionierend einwirkt, als die Methode des Umkrystallisierens der Ammondoppelnitrate. Die Anwendung meiner Methode auf das Didym lieferte den sicheren Beweis, dass das Praseodym nicht, wie man jetzt anzunehmen pflegt, ein Element ist, sondern noch weiter zerlegt werden kann Bei der Wichtigkeit dieses Beweises scheint es mir angebracht, diesem Thema einen besonderen Abschnitt zu widmen. Hier nur über das Praseodym selbst.

Mit Hilfe der Chromsäuremethode lassen sich immerhin die alten, das Praseodym bildenden Elemente, im Lanthan so anreichern, dass ihre Trennung vom Neodym dadurch ausserordentlich erleichtert wird. Es fallen nämlich zunächst mit dem Lanthan zusammen sehr praseodymreiche Fractionen aus und man kann durch Verwandeln derselben in Ammondoppelnitrate und nachheriges Umkrystallisieren schon etwa nach zehnmaligem Krystallisieren zu rein grünen, sehr praseodymreichen Lösungen gelangen. Zu diesem Zweck wurden die Krystallisationen, welche von den lanthanhaltigen Mutterlaugen der drei esten Chromsäurefractionen stammten, weiter krystallisiert, wie das bereits unter „Lanthan“ angegeben. Jetzt teilte ich nur das Ganze in zehn Krystallisationen ein, brachte immer die farblosen Krystalle der linken Seite zu den rötlich gefärbten Laugen der rechten Seite, vereinigte ferner die Laugen einer Krystallisation mit den zunächst entstandenen Krystallen auf der rechten Seite, sodass hierdurch gewissermassen ein Ring gebildet wurde. Die Krystallisationen wurden in etwas tiefen Porzellanschalen der angemessenen Grösse vorgenommen, in welchen man die mit Salpetersäure angesäuerten Salzlösungen auf dem Wasserbade erhitzte, bis auf der Oberfläche Kryställchen sichtbar wurden, die nach dem Abheben vom Wasserbade nicht wieder verschwanden. Das Praseodym krystallisiert bekanntlich mit dem Lanthan aus und reicherte sich besonders rein in meiner achten Krystallisation an. Auf diese Weise entstanden mehrere verschieden gefärbte Laugen, von denen die erste eine reine Rosafarbe

zeigte und mit L. I bezeichnet wurde, die zweite etwas mischfarbig mit L. II und die dritte schmutzig grün mit L. III. Darauf folgten immer reinere Krystallisationen und No. VIII von lauchgrüner Farbe. Es ist eigentümlich, dass zwischen den einzelnen Krystallisationen so wenig feinere Farbenunterschiede auftraten, denn der Umschlag von Rosa zum Grün in acht aufeinander folgenden Krystallisationen erweckt ein gerechtes Erstaunen. Dieses bei mir um so mehr, als ich vorher grosse Krystallisationen mit Ammondoppelnitraten eines cerfreien, aber lanthanreichen Materials von Didymerden ausgeführt hatte. Etwa 2000 Krystallisationen führten mich erst zum gewünschten Ziele, wobei ich die Anordnung der Fractionen traf, wie sie von Schottländer[1]) genau beschrieben wurde.

Aus der beigefügten Tafel sieht man spectroscopisch den genauen Unterschied der einzelnen Laugen und aus den Tabellen die weitere Zerlegbarkeit derselben.

Ich habe das Spectrum einer 10 % reinen Praseodymlösung gemessen und recht gute Uebereinstimmungen mit anderen Autoren erhalten.

Forsling λ	Schottländer λ	λ
596,5	596,7	nicht beobachtet
588,9	590,0	589,6
481,4	481,1	481,2
468,9	468,9	469,0
443,9	443,9	444,0

Dass ich λ 595,7 nicht beobachtet habe, liegt höchst wahrscheinlich an der Konzentration, da ja die Banden im Gelb vom Praseodym überhaupt erst bei stark konzentrierten Lösungen deutlich auftreten.

[1]) Schottländer, Berichte 25,1 — 390

Das Verhalten des Neodyms.

Wie bereits oben angeführt, hatte ich anfangs Trennungsversuche mit wasserfreien Sulfaten und auch mit der Ammoniakmethode gemacht, aber in beiden Fällen, besonders in letzterem, kein reines Neodym erhalten. Beim Durchführen der Chromsäuremethode stellte sich heraus, dass in den letzten Fractionen sich ein Neodym anreicherte, welchem nur noch die Banden λ 475,0 und λ 469,0 und event. λ 460,0 anhafteten. Aber auch diese fremden Linien konnte ich bis auf Andeutungen reduzieren, sodass ich also ein spectroscopisch fast reines Neodym erhielt, was übrigens aus der Tabelle XII und der betreffenden Abbildung des Spectrums ersichtlich ist. Wenn ich auf solche Präparate verdünnte Ammoniaklösung einwirken liess, so bekam ich rein rosa gefärbte Lösungen, die spectroscopisch nur noch Neodymbanden zeigten und ein weisses Oxyd lieferten. Es lag ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit, Neodym in reinem Zustand darzustellen und dessen Salze zu untersuchen, aber ich glaube nach den bisherigen Beobachtungen annehmen zu dürfen, dass vorläufig die angeführte Methode die einzige ist, welche die Reindarstellung des Neodyms gestattet. Vielleicht zeigt sich noch bei einem weiteren Durchführen der Chromsäuremethode, dass auch das Neodym mit seinen vielen Banden zerlegbar ist, was nach meinen bisherigen Resultaten nicht zu sagen ist, da ich die grösste Aufmerksamkeit auf das Praseodym verwendete.

Bei meinen sämtlichen Fractionen beobachtete ich nur folgende Neodym- und fremde Banden:

λ 426,0—428,0, λ 433,0, λ 460,0, λ 475,0, λ 510,5, λ 522,0, λ 532,0, λ 571,0—587,0, λ 623,0, λ 636,0, λ 669,0—673,0, λ 681,5, λ 698,0, λ 722,0.

Auch diese Messungen stimmen sehr gut mit den Schottländer'schen überein. Dass ich nicht die vielen von Forsling angegebenen Banden messen konnte, liegt am Konzentrationsgrad meiner 25 % Nitratlösungen, denn die Feinheiten der einzelnen Banden treten bekanntlich nur an verdünnten, besonders Chloridlösungen auf.

Es wäre noch zu bemerken, dass beim Zerlegen der einzelnen Fractionen und Laugen, die auf die beigefügten Tafeln Bezug haben, immer 25,0 gr Oxyd in Form von Dichromaten in einem Liter Flüssigkeit enthalten waren. Bei diesem Verhältnis wurde dann jede Fraction mit 500 ccm einer 2 % Kaliumchromatlösung ausgeführt. Viele Versuche bestätigten mir dieses Verhältnis als das günstigste. Fiel zuletzt mit dieser Menge Kaliumchromat nichts mehr von seltenen Erden aus, so wurde ein Ueberschuss dieses Salzes, etwa die sechs- bis achtfache Menge, verwendet. Den Rest der noch in Lösung gehaltenen Erden fällte ich mit überschüssiger Kalilauge aus. Dieses letzte Oxyd war meistens ein Gemisch aus Kalk, Yttria und Gadolinium. Damit immer unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde, musste die Flüssigkeit nach dem Fractionieren durch Eindampfen auf das ursprüngliche Volumen gebracht werden. Zum Fractionieren eignen sich sowohl die rohen Ceritoxyde, als auch reines Didymoxyd; letzteres wäre vorzuziehen, da dann der Weg ein viel kürzerer ist. Beim Eindampfen der fractionierten Flüssigkeit auf das ursprüngliche Volumen bildet sich abermals ein Niederschlag, der meistens eine weitere Trennung zeigte und in den Tabellen als Unterfraction b bezeichnet ist.

Das Verhalten des Samariums.

Durch Photographieren sehr konzentrierter Lösungen und in entsprechenden Schichten stellte sich bei den letzten Chromsäurefractionen eine bedeutende Absorption im Violett und Ultraviolett heraus. Nachdem ich zuvor die Spectren von Samarium, Neodym, Praseodym und Erbium photographiert hatte, konnte ich diese fraglichen Absorptionen sofort identifizieren, denn sie fielen mit denjenigen von Samarium zusammen.

Während das Ausgangsmaterial unter denselben Bedingungen keine Andeutungen dieser Absorption zeigte, hatte sich also dieses in sehr geringer Menge in demselben befind-

liche Element in den letzten Fractionen bedeutend angereichert. Es lag nun sehr nahe, dass bei weiterem Zerlegen der letzten Chromsäurefractionen das Samarium noch deutlicher sichtbar werden würde. In der That erhielt ich aus Fraction XI und XII Spectren, die nur noch die fraglichen Samariumbanden zeigten (siehe Spectraltafel). Den sichtbaren blauen und violetten Teil des Samariumspectrums habe ich gemessen und sehr gute Uebereinstimmungen mit anderen Autoren erhalten.

Soret	Thalén	
$\mu\ \mu$	$\mu\ \mu$	$\mu\ \mu$
480,0	486,0—472,0	484,0—476,0 = 480,0
463,5	466,0—460,0	465,0 - 460,0 = 462 5
419,0—415,0	418,5—415,0	418,0—415,0 = 416,5

Das Photogramm zeigte im ultravioletten Teil drei weitere Banden, deren Wellenlängen von Soret mit λ 375,0—373,0, λ 364,0—360,0 und λ 344,0 angegeben sind.

Nach diesen Beobachtungen ist wohl anzunehmen, dass man mit Hilfe der Chromsäuremethode verhältnismässig leicht aus samariumreichen Materialien dieses Element rein darstellen kann. Weitere Versuche hätten mich von meinem Thema abgeführt, jedoch will Hr. Prof. Muthmann diesen Gegenstand weiter verfolgen.

Nachdem Neodym mit den Banden λ 475,0 und λ 469,0 entfernt worden ist, tritt Samarium in allen Monazit- und Ceritmaterialien auf und steht beim Fractionieren auf der Grenze der Cerit- und Ytteriterden, denn gleich darauf folgen gelblich gefärbte Oxyde, die Terbium, Yttrium, Erbium und Gadolinium enthalten.

Unbekannte Banden.

Lecoq de Boisbaudran's Dysprosium soll die Banden λ 475,0 und λ 427,5 zeigen und Soret nennt das Element mit diesen Banden X. Krüss und Nilson bezeichnen die Erde mit λ 475,0 als X_ε und diejenige mit λ 427,5 als X_μ.

Wir sehen also, falls hier keine Coincidenz von Streifen verschiedener Körper vorliegt, dass die Meinungen über diese Banden doch noch recht geteilt sind. Von einem Zusammengehören dieser Streifen kann nun nach meinen Beobachtungen nicht die Rede sein, denn ich habe Neodympräparate erhalten, (vergl. Tabellen und Tafeln), die nur noch Andeutungen von λ 475,0 zeigten, hingegen λ 427,0 recht intensiv und scharf konturiert. Ein anderes Mal erhielt ich ein Spectrum, in welchem λ 475,0 mit grosser Intensität neben schwachen Neodymbanden auftrat, allerdings in Gemeinschaft mit λ 469,0, sodass also λ 427,0 in solchen Präparaten nur noch angedeutet war. Es ist mir bei meinen vielen Beobachtungen aufgefallen, dass λ 475,0 immer zu gleicher Zeit mit λ 469,0 auftritt, welche Bande zum Praseodym gerechnet wird. Mit der Intensitätsabnahme von λ 469,0 geht eine Intensitätszunahme von λ 481,2 und λ 444,0 gleichen Schritt; zuletzt erhält man ein spectroscopisches Bild, welches einmal die Banden λ 475,0 und λ 469,0 recht stark und deutlich zeigt, das andere Mal eine diffuse Absorption zwischen λ 481,2 und λ 444,0. Aus diesen grossen Anreicherungen von λ 475,0 und λ 469,0 zu schliessen, muss wohl eine Erde existieren, die nur diese Banden allein zeigt, resp. sind es zwei Erden, denen je ein Absorptionsband zukommt. Fractionierungen mit grossen Mengen Materialien werden jetzt im Privatlaboratorium des Hrn. Prof. Muthmann ausgeführt, und sollen später die erhaltenen Resultate hierüber Aufschluss geben.

Über den Streifen λ 433,0, den Krüss und Nilson mit λ 434,0 angeben und Di_x nennen, kann ich auch nur sagen, dass er bestimmt einer besonderen Erde angehört. Anfangs machte es allerdings den Anschein, als wenn derselbe zugleich mit λ 475,0 auftrat, aber mehrere Präparate der letzten Fractionen haben später dieses nicht bestätigt. λ 475,0, λ 433,0 und Samarium gehen beim Umkrystallisieren der Ammondoppelnitrate in die Laugen und können auf diese Art leicht angereichert werden; ebenso verhält sich Yttria. λ 460,0 zeigt übrigens dieselbe Erscheinung, nur ist diese

Bande von den meisten Forschern übersehen worden. Schottländer ist wohl der Einzige, der diese Bande beobachtete und ihren mittleren Wert mit λ 460,4 angab. In fast all meinen Präparaten trat diese Bande auf und zeigte eine Wellenlänge von λ 460,0. Ein Maximum hatte sie allerdings nicht, sondern bildete einen Raum gleichgrosser Absorption, die ziemlich schwach war. Es ist leicht anzunehmen, dass dieser Streifen zum Samarium gehört, aber Crookes, V. Bettendorff, Krüss und Nilson, Soret, Thalén und Forsling haben das Samariumspectrum gemessen und geben für die Bande in dieser Gegend folgende Werte an.

Crookes	V. Bettendorff	Krüss u. Nilson	Soret	Thalén	Forsling
465,7	469,0—461,9	463,2	463,5	463	463,2

Meine Messung betrug 463,0, und ziehen wir nun aus den Zahlen der letzten vier Autoren das Mittel, so erhalten wir für die Samariumbande in jener Gegend λ 463,2. Dieser Streifen tritt aber erst in meinen letzten Fractionen auf, und zwar zu gleicher Zeit mit den anderen Samariumbanden, wie dieses aus den Tabellen XI und XII ersichtlich ist (vgl. Spectraltafeln). Es dürfte also die bereits von Schottländer beobachtete Bande λ 460,4 auch einer neuen Erde angehören.

Thorium.

In einem Mineral, welches Pfarrer Esmark auf der in der Nähe von Brevig in Norwegen gelegenen Insel Löv-ön fand, entdeckte 1829 Berzelius[1]) ein neues Metall Thorium, dem nordischen Gotte zu Ehren so genannt. Das betreffende Mineral erhielt hiernach den Namen Thorit. Das neue Element gehörte nach all seinen Eigenschaften zu den sogenannten eigentlichen Erden und besass zum grössten Teil die Kennzeichen, welche Berzelius in seiner alten Beschreibung der Thorerde zusprach. Seine frühere Thorerde erwies sich jedoch der Hauptsache nach als basisch phosphorsaure Ytter-

[1]) Berzelius, Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XVI, fol. 385.

erde mit geringen Mengen der eigentlichen Thorerde. Da nun der Name Thorium einmal in die Wissenschaft eingeführt war, wurde derselbe für das eigentliche neue Element auch beibehalten.

Professor Bergemann[1]) wollte 1851 im Orangit ein neues Metall — Donarium — entdeckt haben. A. Damour[2]) und N. J. Berlin[3]) wiesen aber nach, dass die sog. Donarerde identisch mit der Thorerde ist, was Bergemann[4]) zu gleicher Zeit bestätigte.

1863 veröffentlichte J. F. Bahr[5]) eine Arbeit über ein Metalloxyd — Wasium — und erkannte im Jahre darauf diese Erde als Thorium. Dieser vorzügliche Chemiker hat unsere Kenntnisse über die Thoriumsalze sehr bereichert und machte schon damals einen Unterschied zwischen einer Thorerde, welche durch Glühen des Hydrats und des Oxalats erhalten wird. Während die Erstere in Salpetersäure oder Salzsäure fast unlöslich ist, wird die Letztere, wenn man über derselben die genannten Säuren abdampft, in ein halb durchsichtiges, in Wasser leicht lösliches Gummi verwandelt, dessen wässerige Lösung im durchfallenden Lichte bräunlich opalesciert.

Trotzdem der Thorit ca. 58% Thorerde enthält und die Monazitsande durchschnittlich ca. 5%, bedient man sich dennoch des letzteren Minerals in der Technik zur Darstellung von Thorverbindungen, da in Brasilien und Nord-Carolina grosse Funde von Monazitsanden gemacht wurden und Thorit mehr zu den seltneren Mineralien gehört.

Berzelius benutzte zur Reindarstellung des Thoriums die Sulfate, welche sich bei einer gewissen Konzentration der Lösung als weisse lockere Masse ausscheiden. In heissem

---

[1]) Bergemann, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 82, pag. 561 — 1851.

[2]) Auszug eines Schreibens v. 26. März 1852 an Herrn H. Rose, Annal d. Phys. u Chem. Bd. 25, pag. 555.

[3]) N. J. Berlin, ebend.

[4]) Bergemann, Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 25, pag. 558.

[5]) J. F. Bahr, Oefersigt af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1862, pag 415; Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 119 — 1863 — pag 572.

und besonders in kochendem Wasser sind diese Sulfate mit einem bestimmten Wassergehalt sehr wenig löslich.

Chydenius[1]) verwertete zur Thoriumdarstellung die Eigenschaft dieses Elementes als Sulfat mit Kaliumsulfat schwer lösliche Doppelsulfate zu bilden und Delafontaine[2]) die grosse Löslichkeit der wasserfreien Sulfate in Eiswasser.

Bunsen[3]) machte die Beobachtung, dass oxalsaures Thorium in einer conc. heissen Lösung von oxalsaurem Ammonium löslich ist. Eine solche löst die Oxalate des Cers, Lanthans, Didyms, Erbiums, Yttriums nur sehr wenig, und das Gelöste scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser und Erkalten fast ganz vollständig wieder aus. Das oxalsaure Thorium löst sich dagegen unter diesen Umständen leicht in dem Ammoniumsalz und fällt nur nach dem Ansäuren mit einer anderen Säure als Oxalat wieder aus. Durch wiederholtes Fractionieren erhält man allerdings auf die eine oder andere Methode ein verhältnismässig reines Thorium, jedoch nicht gänzlich frei von Gadolinium und anderen seltenen Erden.

Um eine endgültige Reinigung der technischen Thoriumpräparate vorzunehmen, kann ich nur das Fractionieren mit Kaliumchromat empfehlen. Es ist mir auf diese Weise gelungen, ein wirklich reines Thorium zu erhalten. Ich verwertete hierzu die Dichromate resp. Polychromate des Thoriums, während Muthmann und Bauer[4]) einfache Salzlösungen mit Kaliumchromat fractionierten.

Aus Erdgemischen, die ich in Chromsäure gelöst hatte, konnte ich mit Hilfe der neuen Trennungsmethode kleine Mengen von Thorium fast quantitativ abscheiden. Behandelt man nämlich derartige Gemische, welche noch etwa 1 pCt. Thoriumoxyd enthalten, bis zur Lösung mit Chromsäure

[1]) J. J. Chydenius, Kemisk undersokning of Thoryord ach Thorsalter, Helsingfors 1861; Auszug hiervon in Pogg. Annal. d. Phys u. Chem. Bd. 29 — 1863 — pag. 43.

[2]) Delafontaine, Annal. d. Phys. u. Chem. 131, 100.

[3]) Bunsen, Pogg. Annal. 155, 375.

[4]) Muthmann und Bauer, Berichte Jahrgang XXXIII, Heft 13, pag. 2028 – 2031, Ber. Jahrgang XXXIII, Heft XI, pag. 1751 u. 1758.

und tröpfelt dann nach den obigen Angaben Kaliumchromatlösung ein, so erhält man einen schön glänzenden orangegelben bis goldgelben Niederschlag, der aus Th. $(Cr\ O_4)_2 + 3\,H_2O$ besteht. Nachdem das Thorium aus den Lösungen entfernt ist, scheiden sich die Cerit- und Ytteriterden in folgender Reihenfolge ab:

I. Ceriterden:

a) Cer,
b) Lanthan,
c) Praseodym,
d) Neodym,
e) Erden mit λ 469,0 u. λ 475,0,
f) Samarium.

II. Ytteriterden:

g) Terbium,
h) Ytterbium,
i) Erbium,
k) Gadolinium,
l) Yttrium.

Da die käuflichen Thoriumpräparate durchaus verschieden sind, so untersuchte ich mehrere Handelssorten, indem ich dieselben mit Chromsäure fractionierte. Während sich ein Oxyd beim Eindampfen mit Chromtrioxyd völlig klar löste, thaten dieses die anderen nur zum Teil. Nachdem ich Dichromat- resp. Polychromatlösungen hergestellt hatte, fractionierte ich in der bekannten Weise mit Kaliumchromat. Die ersten 9 Fractionen lieferten die oben erwähnten orangegelben Chromate, welche unter dem Mikroscop vollkommen einheitlich erschienen, während die 10. und 11. Fraction schmutzig olivgrün und gänzlich amorph war. Nachdem ein Überschuss von Kaliumchromat keine Einwirkung zeigte, wurde mit Kalilauge gefällt. Die schmutzig gefärbten Hydroxyde ergaben nur sehr geringe Mengen eines gelblich gefärbten Oxyds, welches nach seiner Luminescenz aus Yttrium und Gadolinium bestand. Die Oxyde der Fractionen 10 und 11

waren auch nur unbedeutend und liessen spectroscopisch die Didymcomponenten angedeutet erkennen. Die ersten Chromsäurefractionen waren entschieden die reinsten, wenngleich die mittleren auch ein weisses Oxyd lieferten.

Muthmann und Bauer, welche Nitratlösungen von Thorium mit Kaliumchromat unter den gleichen Bedingungen fractionierten, erhielten dieselben Resultate, sodass dieses gleichzeitig eine Bestätigung der guten Fractionierungsmethode ist

Nach diesen Autoren ist eine Verunreinigung der Thoriumpräparate durch seltene Erden äusserst nachteilig auf das Emissionsvermögen der Auer'schen Glühstrümpfe. Hierdurch wird auch zugleich eine Erklärung für das Auftreten schlechter Thoriumpräparate bei der Fabrikation gegeben. Ein Thoriumnitrat, welches nach der neuen Methode gereinigt war, zeigte zum Ausgangsmaterial ein Güteverhältnis von 180 : 100, was für die Beleuchtungstechnik von grosser Wichtigkeit ist, da die bisherigen Präparate des Handels in der Lichtemission sehr schwanken.

Über den Grund dieser Differenzen im Lichtemissionsvermögen herrschte bis vor kurzem völlige Unklarheit, sodass sich Muthmann und Bauer durch ihre exacte Arbeit über Luminescenz-Spectren ein grosses Verdienst erworben haben.

Zerlegung

No. d. Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procent. Zusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Microscopischer Befund
A	—	25,0	—	—	rosa	grau-bräunlich	—
Ia	5,8	2,6	44,8	dunkel-braun	hellrosa	hell-braun	prismatische Nädelchen mit gerader Auslöschung
Ib	3,5	1,3	37,1	dunkel-braun	hellrosa	etwas dunkler als Ia	wie Ia
IIa	10,0	4,5	45,0	braun	hellrosa	bedeutend heller als Ia	wie Ia
IIb	1,5	0,7	46,6	braun	rosa	etwas dunkler als IIa	wie Ia
IIIa	10,0	4,6	46,0	braun	rosa	fast wie Oxyd von A	wie Ia
IIIb	—	0,2	—	dunkel-braun	rosa	wie Ib	wie Ia
IVa	12,0	4,7	39,16	braun	dunkel-rosa	wie IIa	kleine schön doppelbrechende Globuliten
IVb	—	—	—	—	—	—	—
Va	—	3,55	—	braun	rosenrot	blaugrau	kleine schön doppelbrechende Kryställchen mit prismatischen Nädelchen — letztere in Mehrzahl
Vb	—	0,25	—	braun	hell-rosenrot	gelblich-grau	prismatische Nädelchen mit doppelbrechenden Kryställchen — letztere in Mehrzahl
VIa	—	0,05	—	dunkel-braun	hellrosa	gelblich	teilweise amorph, teilweise Globuliten und Prismen
VIb	1,2	0,55	45,8	hellgelb	fast weiss	gelblich	schön ausgebildete prismatische Nädelchen
VII	—	0,3	—	schmutzig-farbig	weiss	gelblich	amorph
VIII	—	0,08	—	—	weiss	gelblich	amorph

der Fraction XI.

Spectroscopischer Befund

Starkes Neodymspectrum; Praseodym gegen Fraction X bedeutend abgenommen.

Neodymspectrum unwesentlich verändert; λ 481,2 und λ 444,0 etwas verstärkt. λ 475,0 und λ 469,0 schwächer geworden.

wie Ia, nur sind λ 481,2 und 444,0 etwas verstärkt. Lösung rosa.

Spectrum im allgemeinen unwesentlich verändert, nur λ 475,0 und λ 469,0 etwas stärker auftretend

λ 475,0 und λ 469,0 wieder abgenommen, ebenso λ 481,2 und λ 444,0.

Spectrum unmerklich verändert; λ 475,0 und 469,0 etwas abgenommen.

λ 481,2 und λ 444,0 abermals abgenommen.

λ 481,2 und 444,0 bedeutend abgenommen; λ 469,0 unscharf, aber dennoch deutlicher als die beiden anderen blauen Praseodymbanden. Die Lösung ist rot und unterscheidet sich in der Farbe von den früheren Fractionen wesentlich. Die violetten Samariumbanden treten schwach auf.

Beim Eindampfen auf das ursprüngliche Volumen bildete sich kein merklicher Niederschlag.

Neodymspectrum sehr stark; λ 481,2 fehlt, λ 444,0 andeutungsweise; λ 469,0 deutlich hervortretend und λ 475,0 sehr stark; λ 460,0 bedeutend angereichert, ebenso Samarium; λ 433,0 deutlicher hervortretend als in A. — Neodym mit λ 475,0 und λ 469,0

Spectrum im Verhältnis zu Va sehr schwach; λ 469,0 andeutungsweise; λ 475,0, λ 460,0 und Samarium sichtlich abgenommen.

Wegen der zu geringen Oxydmenge konnte keine Vergleichslösung angefertigt werden.

Lösung rein gelblich, Neodymspectrum nur angedeutet im Grün und Gelb. Samarium tritt dafür recht stark auf. — Samarium

Lösung farblos, nur noch Andeutung von Samarium.

Wegen der geringen Menge Oxyd kein Vergleich gezogen.

Zerlegung

No. d. Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procent. Zusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Microscopischer Befund
A	40,0	17,5	43,5	helloliv	dunkelrosa	schmutzig grau	doppelbrechende Krystallaggregate
Ia	4,3	1,7	41,07	dunkelgelb	rosa	grau mit einem braunen Schein	ausserordentlich fein globulitische, doppelbrechende Krystallaggregate
Ib	2,8	1,15	41,07	wie Ia	rosenrot	grau	Krusten aus obigen Aggregaten bestehend, daneben braunrot gefärbte Nadeln
IIa	7,2	3,25	45,13	dunkelgelb, seidenglänzend	rosenrot	graubräunlich wie Fract XI, 4	schön ausgebildete prismatische Nadeln in Mehrzahl mit geringen Mengen braun aussehender Krystallaggregate
IIb	1,8	0,7	38,88	hellbraun	rosenrot	fast grau	Krystallkrusten aus den bekannten Aggregaten bestehend; keine Nadel
IIIa	6,0	2,6	43,33	hellbraun	rosenrot	graubräunlich wie Fract XI, 2a	kurze Nädelchen mit kleinen, eiförmigen, traubenartig vereinigten Kryställchen
IIIb	2,7	0,95	35,18	hellbraun	rosenrot	grau wie Fract. XI, 5a	kleine gelbe Aggregate
IVa	5,3	2,25	42,45	gelbbraun	rosenrot	gelblichbraun	wie IIIb
IVb	2,8	1,2	42,45	gelbbraun	rosenrot	gelblichbraun	wie IIIb, nur mit einigen Nädelchen
Va	4,2	1,8	42,8	hellgelb	rein hellrosa	gelbbräunlich	kleine prismatische, gerade auslöschende Nädelchen
Vb	1,0	0 36	36,0	canariengelb und seidenglänzend	fast weiss	bräunlich	wie Va.
VI	0,7	0,25	35,71	schmutzigbraun	weiss	gelblichgrau	kleine Aggregate
VII	—	0,1	–	—	weiss	gelblich	amorph

der Fraction XII.

Spectroscopischer Befund.	
Im Verhältnis zu A von Fraction XI: Praseodym im allgemeinen bedeutend abgenommen; λ 481,2 nur angedeutet; λ 469,0 deutlich und scharf konturiert. λ 444,0 ganz verschwommen; λ 589,6 noch sichtbar, aber an Intensität abgenommen; λ 475,0 und λ 460,0 angereichert; Neodymspectrum recht stark. Das gesamte Spectrum liegt bei einem Vergleich zwischen Fraction 4 und 5 von Hauptfraction XI.	
Fast dasselbe Spectrum wie Fraction XI, 4a, nur ist λ 589,6 stärker. Im Verhältnis zu A v. XII ist λ 481,2 verstärkt, ebenso λ 589,6; λ 475,0 und λ 460,0 etwas an Intensität zurückgegangen. λ 469,0 tritt jedoch scharf konturiert hervor.	
Im Verhältnis zu Ia hat eine wesentliche Verstärkung von λ 481,2 und λ 444,0 stattgefunden, sonst keine merkliche Veränderung.	
Eine Abnahme der Praseodymbanden λ 481,2 und λ 444,0, ebenso von λ 589,6 zu konstatieren. — λ 481,2 ist jedoch noch stärker als in A von Fract. XII, ebenso λ 444,0	
λ 481,2 und λ 444,0 abermals abgenommen, jedoch noch etwas stärker als A Fract. XII. Die Lösungen von II zeigen bereits eine reinere Farbe.	
Spectrum wie Fract. XII, A., also Praseodymbanden λ 481,2 und λ 444,0 noch mehr zurückgegangen als bei IIb. Farbe der Lösung noch reiner.	
Spectrum wenig verändert, nur λ 475,0 und λ 460,0 etwas angereichert. Farbe der Lösung wie IIIa.	
Praseodymbanden λ 481,2 und 444,0 gänzlich verschwunden, sonst Spectrum wie IIIb. Das ganze Spectrum gleicht demjenigen von XI, 5a, nur ist in XII. 4a λ 475,0 und λ 460,0 etwas schwächer an Intensität. λ 469,0 tritt scharf konturiert hervor.	Neodym | Neodym mit λ 469,0
λ 469,0 abgenommen, ebenso λ 589,6; λ 475,0 und λ 460,0 verschwommen. Neodymspectrum recht stark. Farbe der Lösung rein rosa.	
Neodymspectrum bedeutend zurückgegangen; λ 469,0 kaum noch sichtbar; λ 475,0 verschwunden; λ 427,0 nur noch schwach sichtbar, hingegen λ 463,4 mit weiteren violetten Samariumbanden stark auftretend. Lösung nur noch hellrosa.	
Lösung rein gelblich. Neodymspectrum im Gelb und Grün nur angedeutet. Samariumspectrum tritt mit allen Banden recht stark auf.	Samarium
Nur noch Andeutungen eines Samariumspectrums. Lösung farblos.	
wie VI.	

Zerlegung

No. d. Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procent. Zusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Microscopischer Befund
A	36,0	15,0	41,38	dunkelgelbbraun	hellrosa	hellbraun	Globuliten und Prismen mit gerader Auslöschung
Ia	1,0	0,45	45,0	rotbraun	rosa	blaugrau	prismatische Nädelchen mit feinen doppelbrechenden Krystallaggregaten gemischt
Ib	4,0	1,7	42,5	gelbbraun	rosa	grau	grosse gelbe prismatische Nadeln
IIa	4,8	2,08	43,16	gelbbraun	dunkelrosa	grau	schön regelmässig ausgebildete prismatische Nadeln mit vereinzelten braunen kugelförmigen und traubenartig vereinigten Krystallaggregaten
IIb	2,8	1,15	41,07	gelbbraun	rosa	hellgrau	zum grössten Teil Krusten aus gelbbraunen kleinen Aggregaten mit grösseren prismatischen Nadeln gemisch
IIIa	2,6	1,1	42,3	gelbbraun	rosa	gelbbraun, bereits die Farbe von Terbiumoxyd zeigend	braune runde Krystallaggregate die in Fract. XIII, 2a und XII, 2a als traubenartig vereinigte Aggregate auftraten hier jedoch ohne Nädelchen
IIIb	3,5	1,45	41,42	goldgelb	fleischfarbig	hellgrau mit einem gelblichen Schein	Krusten aus kleinen doppelbrechenden Kryställchen bestehend
IVa	4,3	1,9	44,18	canariengelb wie Fract. XIV, A	fast weiss, Andeutung von Rosa	etwas heller als IIIa	kleine Nädelchen mit gerader Auslöschung, die öfter zu Büscheln vereinigt sind; sie sind vollständig identisch mit denjenigen von Fract. XIV A auch ebenso voluminös
IVb	3,5	1,5	42,08	hellgelb	weiss	wie IIIa	grosse hellgelbe, schön ausgebildete Nädelchen mit gerader Auslöschung
Va	4,0	1,7	42,5	hellgelb	weiss	heller als IVb	amorph erscheinend
Vb	2,4	1,05	42,5	hellgelb	weiss	heller als Va	kleine prismatische Nädelchen mit schön ausgebildeten grösseren vereinigt
VI	0,7	0,3	42,8	hellgelb	weiss	heller als Vb	amorph
VII	—	0,2	—	—	weiss	gelblich	amorph

der Fraction XIII.

Spectroscopischer Befund

Spectrum im allgemeinen wie Fract. XII, A, nur um ein Drittel an Intensität abgeschwächt, was auf eine farblose Erde hindeutet. Lösung rein rosa, jedoch nicht zu intensiv wie XII, A.

Spectrum ganz unwesentlich vom vorigen verändert.

Neodymbanden sichtlich verstärkt, hingegen Praseodymbanden abgenommen; λ 475.0 und λ 460.0 wie in A.

λ 481.2 und λ 444.0 nur noch angedeutet; λ 589.6 abgenommen, aber dennoch deutlich sichtbar; λ 469.0 etwas verschwommen und nicht so stark wie in Fract. XII, 4a. Neodymspectrum, λ 475,0 und λ 460,0 wie in Ib. Lösung rein rosa.

Neodymspectrum an Intensität gleichgeblieben, alle übrigen fremden blauen Banden nur noch angedeutet. Farbe der Lösung rein rosa.

Neodym mit λ 469,0.

Neodymspectrum bedeutend abgenommen, nur noch λ 469,0 angedeutet, hingegen λ 589,6 recht scharf hervortretend; λ 475,0 und λ 460,0 treten wieder auf; λ 427,0 noch schwach sichtbar. Lösung rosa.

Terbium u. Neodym mit λ 589.6

Spectrum wie IIIa, nur λ 469,0 ganz verschwunden. λ 460,0 mit vielen schwach angedeuteten Samariumbanden auftretend.

Nur noch gelbe und grüne Neodymbanden schwach auftretend. Im Grün jedoch die ersten Andeutungen von Erbium. λ 475,0 und 460,0 angedeutet. Lösung gelblich.

Neodymbanden im Grün und Gelb noch sichtbar; λ 475,0 und λ 460.0 angedeutet; Erbium deutlicher werdend, sogar die breite violette Bande zum ersten Mal auftretend. Lösung gelblich.

Nur noch gelbe Neodymbanden sichtbar; λ 475,0 und λ 460,0 angedeutet. Erbiumspectrum an Intensität zugenommen. Lösung erbiumrötlich.

Reines Erbiumspectrum ohne jede fremde Bande. Lösung schön erbiumrot.

Erbium

Ebenso wie Vb, nur ist dabei das Spectrum im allgemeinen abgeschwächt, daher auch die Lösung ganz hellrosa.

Erbiumspectrum schwach angedeutet. — Lösung farblos.

Zerlegung

No. d. Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procent. Zusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Microscopischer Befund
A	—	15,0	—	gelb	hellrosa	hellbraun, die Farbe von Terbiumoxyd zeigend	kleine Nädelchen mit gerader Auslöschung, die öfter zu Büscheln vereinigt sind
Ia	—	0,05	—	braun	hellrosa	grau	amorph
Ib	4,2	1,75	41,66	ein gelbes, in geringerer Menge, und ein braunes Chromat in Blättchen, in grösserer Menge	hellrosa	rein braune Farbe von Terbiumoxyd	lange gelbe, schön ausgebildete Nadeln mit kleinen doppelbrechenden Aggregaten
IIa	—	0,3	—	dunkelbraun	hellrosa	ganz hellbraun	sehr kleine doppelbrechende Aggregate zu rundlichen Gebilden vereinigt. Nädelchen sind nicht vorhanden
IIb	—	0,75	—	dunkelbraun	schwach hellrosa	noch heller als IIa	wie IIa
IIIa	5,3	2,3	43,39	gelb	fast weiss	wie IIa	wie IIa
IIIb	4,25	1,72	44,7	gelb	fast weiss	heller als IIIa	zum grössten Teil amorph, sonst kleine schwach doppelbrechende Aggregate
IVa	—	2,0	—	hellgelb	weiss	heller als IIIb	wie IIa
IVb	2,4	0,95	39,58	hellgelb	weiss	dunkler als IVa	prismatische Nädelchen, manchmal zu Büscheln vereinigt
Va	5,3	2,1	39,62	hellgelb	weiss	heller als IVa	wie IIa
Vb	1,5	0,5	33,33	hellgelb	weiss	gelblich	sehr feine Nadeln und dicke Tafeln mit diagonaler Auslöschung
VIa	0,9	0,35	38,88	hellgelb	weiss	heller als Vb	sehr feine Nädelchen
VIb	—	0,35	—	hellgelb	weiss	heller als VIa	wie VIa
VII	—	0,1	—	hellgelb	weiss	fast weiss	amorph
VIII	—	0,1	—	—	weiss	weiss	amorph

ler Fraction XIV.

Spectroscopischer Befuud.

Neodymbanden nur im Grün und Gelb. Erbiumbanden: λ 656,5 und 643,0, ferner im Rot, Grün und Violett, jedoch fehlt die Bande λ 660,0. Gelbe Praseodymbande 589,6 recht deutlich; λ 475,0 und 460,0 angedeutet. Lösung schwach hellrosa.

Wegen der zu geringen Oxydmenge konnte keine Vergleichslösung angefertigt werden.

Neodym ganz bedeutend zugenommen. Während λ 427,0 in A garnicht sichtbar war, tritt diese Bande hier recht scharf und intensiv auf, ebenso die roten Neodymbanden. Erbium ist vollständig verschwunden, dafür treten die Praseodymbanden wieder auf und zwar λ 481,2 und λ 444,0 verschwommen; λ 469,0 stärker sichtbar. Das Eigentümlichste aber, λ 589,6 recht scharf und dunkel. λ 460,0 und λ 475,0 ebenfalls sehr deutlich und scharf. Neodym mit λ 589,6. Terbium

Spectrum im allgemeinen bedeutend abgenommen, nur im Grün und Gelb Neodymbanden. λ 475,0, λ 469,0 und 460,0 schwach sichtbar, Spectrum jedoch noch etwas stärker als in A. Lösung schwach hellrosa, während dieselbe von Ib rein rosa war.

Fast das gleiche Spectrum wie IIa, nur λ 475,0, λ 469,0 und λ 460,0 etwas verstärkt. Im Grün und Rot Erbium angedeutet; λ 589,6 noch sichtbar. Lösung schwach hellrosa.

Erbiumspectrum im Grün und Rot, λ 556,5 und λ 643,0 deutlicher geworden; violette Erbiumbande fehlt noch. λ 475,0, λ 469,0 und 460,0 angedeutet; Neodym nur im Gelb noch schwach sichtbar. Lösung sehr schwach hellrosa.

Erbiumspectrum etwas deutlicher; Neodym im Gelb andeutungsweise. λ 475,0 und λ 460,0 kaum sichtbar. Im Rot Erbiumbanden. λ 656,5 und λ 643,0 deutlich hervortretend, hingegen λ 666,0 fehlt. Lösung fast farblos.

Erbiumspectrum allein und etwas stärker auftretend. Neodym im Grün minimal angedeutet. Lösung fast farblos.

Erbiumspectrum in gleicher Intensität wie IVa, jedoch ohne jede Andeutnng einer fremden Bande. Lösung fast farblos.

Erbiumspectrum sichtlich verstärkt; λ 656,5 und 643,0 von gleichen Intensitäten recht scharf sichtbar; λ 666,0 fehlt gänzlich. Lösung fast farblos.

Gleiches Erbiumspectrum wie Va. Lösung etwas gelblich.

Spectrum im allgemeinen etwas abgenommen. Lösung gelblich.

Spectrum fast wie VIa. Lösung gelblich.

Minimales Spectrum, Lösung farblos,

Wie VII. Lösung farblos.

Zerlegung

No. d. Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procent. Zusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Microscopischer Befund
A	—	57	—	—	rosa	graubraun, etwas dunkler als L II	—
Ia	13,0	6,4	49,6	dunkel-oliv	rosa	hellcafé-braun wie L. II 3a	prismatische Nädelchen ohne Krystallaggregate, jedoch von verschiedener Grösse
Ib	6,7	2,9	43,28	gelblich-braun	rosa	hellbraun, heller wie a	ausserordentlich feine doppelbrechende Krystallaggregate
IIa	23,3	11,6	49,77	gelb-braun	rosa	hellcafé-braun, heller als Ia	kleine gerade auslöschende Nädelchen zu Büscheln vereinigt
IIb	4,2	1,7	40,47	hellbraun	rosa	cafébraun wie Ia	kleine doppelbrechende Krystallaggregate — keine Nädelchen
IIIa	22,2	9,8	44,14	braun	dunkel-rosa	hellcafé-braun wie IIa	prismatische Nädelchen und gerundete, doppelbrechende Kryställchen
IIIb	5,0	2,0	40,0	hellbraun	dunkel-rosa	cafébraun wie Ia	kleine doppelbrechende Kryställchen zu unregelmässigen Aggregaten vereinigt
IVa	22,0	8,8	40,0	dunkel-braun	dunkel-rosa	wie IIa	wie IIIb, nur mit wenigen prismatischen Nädelchen gemischt
IVb	1,5	0,62	41,33	braun	rosa	dunkler als IVa	wie IIIb ohne jede Nadel
Va	—	8,4	—	hellbraun	hellrosa	schmutzig-bräunlich	wie IVb
Vb	—	0,95	—	hellbraun	hellrosa	graubraun	wie IVb
VIa	4,5	1,8	40,0	hellbraun	ganz hellrosa	gelb	kleine Nädelchen in geringerer Zahl als doppelbrechende Aggregate
VIb	1,45	0,6	41,17	hellbraun	fast weiss	gelb	Nädelchen, Aggregate und amorph
VII	—	0,3	—	dunkel-braun	weiss	gelblich	amorph
VIII	—	0,15	—	—	weiss	gelblich	amorph

ler Lauge L. I.

Spectroscopischer Befund

25% Nitratlösung rosa; Spectrum: Neodym sehr stark — Praseodym λ 481,2 und λ 469,0 scharf und schmal, λ 444,0 breit. λ 433,0 deutlich auftretend; λ 475,0 und λ 460,0 verschwommen, aber sehr deutlich. λ 589,6 durch das starke Neodymspectrum verdeckt.

Neodymspectrum etwas abgenommen, dagegen Praseodym verstärkt. λ 481,2 scharf konturiert, λ 444,0 breiter geworden; λ 469,0 verschwommen, aber deutlich verstärkt. λ 475,0 scharf, λ 460,0 verschwommen, aber beide verstärkt. Lösung mischfarbig.

Fast das gleiche Spectrum wie Ia, nur tritt λ 589,6 etwas deutlicher hervor. Farbe der Lösung schmutzig rosa.

Spectrum unwesentlich verändert, jedoch Farbe der Lösung reiner geworden.

Neodymspectrum an Intensität zugenommen, ebenso λ 475,0. λ 589,6 wird wieder durch das zunehmende Neodymspectrum etwas verdeckt, jedoch noch deutlich sichtbar.

Spectrum im allgemeinen wie IIb, jedoch trtt λ 469,0 deutlicher hervor und wird schärfer. Lösung in der Farbe reiner als diejenige von IIb.

Spectrum fast wie IIIa, nur tritt λ 469,0 noch deutlicher und schärfer hervor und getrennt von λ 460,0. λ 589,6 verschwommen.

Spectrum unwesentlich verändert; λ 469,0 scharf konturiert; λ 481,2 und λ 444,0 abgeschwächt. Farbe der Lösung etwas reiner geworden.

Neodymspectrum dasselbe geblieben. λ 481,2 und λ 444,0 bedeutend abgenommen; λ 469,0 scharf konturiert; λ 433,0 unwesentlich abgenommen.

Neodymspectrum an Intensität unwesentlich zugenommen; λ 481,2 und λ 444,0 abermals bedeutend abgenommen; λ 469,0 hingegen scharf konturiert und angereichert; λ 475,0 bedeutend verstärkt, λ 460,0 etwas zugenommen an Intensität. Lösung schön rosa.

Spectrum im allgemeinen sichtlich abgenommen; λ 469,0 stark und scharf konturiert hervortretend; λ 481,2 und λ 444,0 fehlen gänzlich. λ 475,0 und λ 460,0 ebenso wie in Va.

Spectrum bedeutend abgenommen, jedoch λ 475 λ 460,0 wie in Vb; λ 469,0 dünn, aber sehr scharf hervortretend. λ 481,2 und λ 444,0 fehlen gänzlich. Lösung hellrosa.

Neodym mit λ 469,0.

Nur noch gelbe und grüne Neodymbanden, ebenso intensiv wie in Vb, λ 475,0 und λ 460,0. Im Violett tritt eine Samariumbande auf. Lösung gelblich.

Gelbe und grüne Neodymbanden nur noch angedeutet, ebenso λ 475,0 und Samarium. Lösung gelblich.

Nur noch gelbe Neodymbanden schwer sichtbar. Lösung gelblich.

Zerlegung

No. d. Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procent. Zusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Microscopischer Befund
A	—	75	—	—	hellrosa	graubraun	—
Ia	27,5	13,0	47,27	helloliv	schmutzig hellrosa	chocoladebraun	Aggregate mit dunkelbraun gefärbten Nädelchen, die gerade Auslöschung zeigten und oben rechtwinklig abgeschnitten waren (rhombisch)
Ib	6,9	3,1	45,43	braun	wie Ia	cafébraun, dunkler als Ia	Nädelchen von verschiedener Grösse und olivgrüner Farbe mit feinen Aggregaten untermischt
IIa	32,3	14,7	45,51	braun	wie Ia	hellbraun	prismatische Nädelchen mit gerader Auslöschung und von verschiedener Grösse — ohne feine Aggregate
IIb	4,5	1,75	38,88	dunkelbraun	gelblich rosa	dunkler als IIa	dunkelbraune Krystallkrusten aus kleinen doppelbrechenden Aggregaten bestehend
IIIa	31,7	13,0	41,00	dunkelbraun	wie IIb	hellcafébraun	kleine stark lichtbrechende Kryställchen mit wenigen Nadeln untermischt
IIIb	—	1,8	—	dunkelbraun	wie IIb	dunkler als IIIa	kleine stark lichtbrechende Kryställchen, ohne Nadeln
IVa	30,2	10,5	34,76	dunkelbraun	noch mischfarbig, jedoch mehr hellrosa	hellbraun	wie IIIb
IVb	1,9	0,6	31,57	braun	wie IVa	braun	wie IIIb
Va	30,0	11,9	39,66	braun	rosenrot	graubräunlich	zum grössten Teil kleine doppelbrechende Aggregate — wenig amorph
Vb	2,0	0,8	40,0	braun	rosenrot	mehr grau	kleine stark doppelbrechende Krystallaggregate
VIa	—	1,4	—	braun	rosenrot	grau	wie Vb
VIb	0.55	0,2	36,36	dunkelbraun	hellrosa	gelbbraun	zum grössten Teil amorph
VII	—	0,25	—	dunkelbraun	weiss	gelbbräunlich	amorph
VIII	—	0,05	—	—	weiss	gelblich	amorph

der Lauge L. II.

Spectroscopischer Befund

Spectrum unmerklich verschieden von L. I; λ 469,0 und λ 460,0 etwas schwächer, ebenso λ 433,0. Die Farben der Lösungen auch unmerklich verschieden.

Lösung bräunlich, mehr mischfarbig als Ia von LI. Neodymspectrum etwas abgenommen; λ 589,6 verbreitert; λ 481,2 bedeutend stärker und scharf, λ 444,0 bedeutend breiter und λ 469,0 kaum sichtbar. Letztere Bande bildet einen Raum gleichmässiger schwacher Absorption zwischen λ 481,2 und λ 444,0. λ 475,0, λ 460,0 und λ 433,0 sehr abgenommen. — λ 589,6, λ 481,2 u. λ 444,0.

Neodymspectrum nochmals etwas abgenommen, dagegen Praseodym verstärkt; λ 469,0 wird wieder etwas sichtbar, jedoch mit λ 460,0 verschwommen. λ 589,6 deutlich sichtbar; λ 475,0 etwas verstärkt.

Neodymspectrum wieder zugenommen; λ 589,6 sehr deutlich; λ 469,0 und λ 460,0 ganz verschwommen, sodass kein Maximum sichtbar ist; λ 433,0 deutlicher hervortretend. Lösung bräunlich.

Spectrum fast gleich geblieben; λ 589,6, λ 475,0, λ 469,0, λ 460,0 und λ 433,0 etwas abgenommen. λ 469,0 und λ 460,0 jedoch noch ganz verschwommen. Lösung bräunlich.

Spectrum im allgemeinen dasselbe. Neodym nur unbedeutend zugenommen. Die Farbe der Lösung erinnert schon etwas an Rosa.

Neodym etwas zugenommen. λ 589,6 sehr deutlich, im Verhältnis zu LI, 3b sehr stark, ebenso Praseodym. Lösung mit einem Rosaschein.

Neodymspectrum etwas stärker; λ 469,0 und λ 460,0 noch immer verschwommen; λ 475,0 und λ 433,0 gleich stark wie in III b; λ 481,2 und λ 444,0 etwas abgenommen; λ 589,6 sehr deutlich sichtbar. Lösung mehr rosa als III b.

λ 589,6 gänzlich verschwunden; λ 481,2 λ 475,0 und λ 444,0 abgenommen; λ 469,0 tritt wieder deutlich hervor; λ 460,0 verschwommen; λ 433,0 etwas abgenommen. Lösung schmutzig rosa.

Praseodym im allgemeinen zugenommen; λ 589,6 wieder deutlich sichtbar; λ 469,0 und λ 460,0 wieder miteinander verschwommen; λ 475,0 und λ 433,0 etwas stärker. Neodym unbedeutend abgenommen.

Neodymspectrum das gleiche; λ 475,0 ungemein scharf und intensiv; an gleicher Intensität und Schärfe λ 469,0; λ 481,2 und λ 444,0 kaum sichtbar; λ 460,0 und λ 433,0 gleich geblieben. Lösung schön rosa.

Spectrum fast das gleiche, nur fehlen jetzt λ 481,2, λ 444,0 und λ 433,0 gänzlich; λ 460,0 etwas stärker geworden. Lösung schön rosa. — Neodym mit λ 469,0 u. λ 475,0.

Spectrum abgeschwächt. Lösung hellrosa.

Neodymspectrum nur im Grün und Gelb noch angedeutet. Lösung ganz hellrosa

Wegen der geringen Oxydmenge kein Vergleich möglich.

Zerlegung

No. d. Fraction	Menge der Chromate	Menge der Oxyde	Procent. Zusammensetzung	Farbe der Chromate	Farbe der Oxalate	Farbe der Oxyde	Microscopischer Befund
A	—	70	—	—	schmutzig rosa, mehr grünlich	dunkel-cafébraun	—
Ia	26,5	10,9	41,12	olivbraun, heller als diejenigen von Fract. I d. Laugen I u. II.	grünlich	schwarz-braun	enorm kleine, schwach doppelbrechende Krystallaggregate, die zu unregelmässigen dicken Aggregaten vereinigt sind, sodass es einen amorphen Anschein hat
Ib	0,8	0,33	41,25	hell-braun	grünlich	heller als Ia	kleine, schön doppelbrechende mehr isolierte Krystallaggregat
IIa	20,7	8,6	42,51	hell-braun	grünlich	dunkel-cafébraun	Krusten aus den bekannten Aggregaten bestehend mit wenigen kurzen Nädelche
IIb	3,5	1,35	38,57	hell-braun	schmutzig hellrosa	etwas dunkler als IIa	wie IIa, jedoch ohne Nädelchen
IIIa	25,25	10,7	40,23	hell-braun	wie IIb	schwarz-braun, fast wie Ia	wie IIb
IIIb	3,35	1,29	38,50	braun	wie IIb	hell-cafébraun	zu Krusten vereinigte, doppelbrechende Aggregate
IVa	30,0	12,04	40,1	hell-braun	misch-farbig	braun	Aggregate, aber isoliert
IVb	0,2	0,07	35,0	braun	wie IVa	braun	mehr amorph
Va	29,30	10,6	36,0	braun	wie IVa	hellbraun	die bekannten gelben, doppelbrechenden Aggregate
Vb	0,7	0,25	35,7	braun	wie IVa	braun	dieselben Aggregate, aber mel zu Krusten vereinigt
VIa	26,5	10,65	40,0	braun	mehr rosa	mehr grau	wie Va
VIb	0,25	0,09	36,0	dunkel-braun	wie VIa	bräunlich	wie Va
VIIa	—	0,06	—	—	—	gelblich	amorph
VIIb	—	0,2	—	—	fast weiss	aschgelb	Krusten aus den bekannten Aggregaten bestehend

der Lauge L. III.

Spectroscopischer Befund

Farbe der Lösung schmutzig grün. Spectrum im Verhältnis zu L. I und L. II: Neodym bedeutend geringer; λ 433,0 fehlt; Praseodym bedeutend angereichert; λ 469,0 mit λ 460,0 ganz verschwommen; λ 475,0 nur angedeutet.

Neodymspectrum abgenommen und Praseodymspectrum zugenommen, ebenso λ 589,6, welche Bande mit der angrenzenden Neodymbande zusammen fliesst; λ 469,0 verschwommen; λ 475,0 fehlt.

Spectrum gegen das vorige wenig verändert, nur λ 589,6 etwas abgenommen; λ 469,0 etwas weniger verschwommen; λ 475,0 angedeutet. Lösung gelblich grün.

Spectrum fast das gleiche wie Ib, nur 589.6 noch etwas verringert.

Spectrum unwesentlich verändert. λ 469,0 tritt etwas deutlicher hervor, wodurch λ 460,0 angedeutet erscheint.

Spectroscopisch keine Änderung wahrzunehmen. Lösung schmutzig grün.

Neodym zugenommen, Praseodym hingegen abgenommen. λ 475,0 deutlicher sichtbar. Lösung schmutzig grün.

λ 481,2 recht scharf konturiert; λ 444,0 recht breit; λ 469,0 wieder verschwommen. Im wesentlichen dasselbe Spectrum wie IIIb, nur λ 589,6 deutlicher hervortretend.

Der geringen Oxydmenge wegen konnte keine Vergleichslösung angefertigt werden.

λ 481,2 und λ 444,0 etwas abgenommen; λ 469,0 deutlicher hervortretend, sonst wie IVb. Farbe der Lösung hat einen Schein ins Rosa.

Spectrum unwesentlich verändert; λ 469,0 mehr hervortretend.

Neodym bedeutend zugenommen, Praseodym in demselben Verhältnis abgenommen; λ 469,0 noch verschwommen; λ 475,0 stärker, λ 433 kaum sichtbar. Lösung rötlich.

Wegen der geringen Oxydmenge kein Vergleich möglich.

Aus demselben Grunde wie VIb.

Spectrum bedeutend abgenommen. Lösung schwach rosa.

Bemerkungen zu den Tabellen.

Fraktioniert wurde unter den bei Yttria und Neodym angegebenen Bedingungen und Verhältnissen. Die Vergleichslösungen zu den spectroscopischen Untersuchungen waren meistens 25 % neutrale Nitratlösungen, im anderen Falle, wenn es die geringe Oxydmenge nicht gestattete, 10%ige. Der Durchmesser der dazu verwendeten Reagensgläser betrug 16 mm. Der von mir benutzte Apparat war ein von Krüss konstruiertes Instrument mit einem einfachen Prisma von 60°, Streuung a—h = 4° 18′. Durch ein Vergleichsprisma wurden die Spectren zweier Lösungen übereinander projiciert und so die Unterschiede bei den einzelnen Fractionen bestimmt. Die Aichungscurve meines sehr sorgfältig geaichten Apparates muss richtig gewesen sein, da die Messungen von Absorptionsbanden bunter Erden sehr gut mit denen anderer Forscher (Schottländer, Forsling, Thalén, Soret, Krüss und Nilson u. s. w.) übereinstimmten.

Das Auffassen der Intensitäten ist natürlich rein subjectiv, aber immerhin dürften die in den Tabellen besonders hervorgehobenen Rubriken den manchmal rapiden Fortgang des Fraktionierens verdeutlichen. Auch das Bestimmen der Farbe bei den Chromaten, Oxalaten und Oxyden ist natürlich ebenso subjectiv, weil mir die Radde'schen Farbentafeln leider nicht zur Verfügung standen. Da die Oxyde durchschnittlich drei Stunden geglüht wurden, so kann man meistens aus dem Dunkler- oder Hellerwerden derselben Schlüsse auf das Fraktionieren ziehen. Bei denjenigen Erden, welche ein Absorptionsspectrum liefern, giebt die Columne „Spectroscopischer Befund“ über das Ab- und Zunehmen einzelner Erden

genügende Auskunft. Die Menge der Chromate und Oxyde wurde auf einer kleinen, sog. Apothekerwage bestimmt, die eine verhältnismässig hohe Empfindlichkeit zeigte, denn bei all meinen ausgeführten Fraktionen hatte ich immer nur den geringen Verlust von 3—5 %. Ich will nur kurz bemerken, dass zur Ausführung einer Fraktion doch mehrere Operationen erforderlich sind, wobei ein geringer Verlust unvermeidlich ist, so z. B. Fällen der Chromate, Abfiltrieren und Trocknen derselben, Reduzieren, zweimaliges Fällen mit Oxalsäure und zweimaliges Verglühen der Oxalate. Dass die procentische Zusammensetzung manchmal so stark wechselt, liegt vielleicht an dem verschiedenen Wassergehalt der Chromate, was aber sehr merkwürdig wäre, da sämtliche Fällungen bei derselben Temperatur und unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden. So lange nicht eine genaue Untersuchung über die Zusammensetzung der Chromate einzelner Erden vorliegt, kann wohl über diese Ursachen nichts Bestimmtes gesagt werden.

Die Oxyde A, welche als Ausgangsmaterial der beigegebenen Tabellen XI, XII, XIII und XIV dienten, sind gewissermassen Hauptfractionen, die beim Zerlegen einer grösseren Menge Monazitoxyde erhalten wurden. In der Beschreibung der neuen Trennungsmethode (Seite 11) sind bereits die Bedingungen und Anordnungen beim Fractionieren ausführlich erörtert worden und unter Neodym (Seite 30) die Verhältnisse der gelösten Oxyde zum Kaliumchromat angegeben. Über die Herkunft der Fractionen XI, XII, XIII und XIV, die in den dazu gehörigen Tabellen eine weitere Zerlegung erfahren haben, soll nun hier berichtet werden, damit bei einem Wiederholen der Versuche auch die gleichen Resultate erzielt werden.

Die einzelnen Hauptfractionen wurden in folgenden Verhältnissen ausgeführt, wobei die gesamte gelöste Oxydmenge (cerarme Monazitoxyde, aus welchen der grösste Teil des Cers als Ceriammonnitrat bereits entfernt worden war) jeder Retorte 1400,0 gr betrug.

Fraction	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Kalium-chromat	200	200	100	100	100	100	100	100	100	50	50	50

Fraction	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
Kalium-chromat	50	50	50	50	25	Ueber-schuss	Ueberschuss von Kalilauge

Die Kaliumchromatlösungen von Fraction I—IX waren 10%, diejenigen von X—XVI 5% und Fraction XVII 2,5%.

Ein anderes Mal fractionierte ich den Inhalt dreier Retorten parallel und vereinigte die Flüssigkeiten, nachdem der grösste Teil der gelösten Oxyde herausgefällt war. Die letzten Fractionen, welche beim Zerlegen des Praseodyms und beim Anreichern der noch unbekannten Erden mit λ 475,0, λ 460,0 und λ 433,0 den grössten Werth besitzen, verwertete ich als Ausgangsmaterial weiteren Fractionierens.

Retorte I, II und III.

Fraction	I	II	III	IV	V	VI
Kalium-chromat	200	200	200	200	200	100

Nachdem der Inhalt jeder Retorte so weit fractioniert war, wurden die Flüssigkeiten vereinigt und durch Eindampfen auf sechs Liter gebracht, wobei ein grosser Teil Kaliumdichromat auskrystallisiert werden musste. Die weiteren Fällungen führte ich mit folgenden Kaliumchromatmengen aus:

Fraction	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Kalium-chromat	100	100	100	50	50	50	50	50	50	50	50

Der Retorteninhalt wurde hierauf abermals geteilt und hiermit zwei Retorten mit je sechs Ltr. dieser sehr weit im Fractionieren vorgeschrittenen Flüssigkeit beschickt. Um in recht starken Verdünnungen zu arbeiten, wurden die Kalium-

chromatlösungen jetzt $2^1/_2$ % gewählt, während die früheren Fractionen mit 10 und 5 % Lösungen ausgeführt wurden.

Fraction	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Kalium-chromat	50	50	50	50	50	50	Ueber-schuss	Ueberschuss von Kalilauge
Erhaltene Oxydmenge	45,0	45,0	44,0	43,5	37,0	32,5	36,5	5,3
Farbe der Oxyde	braun	braun	braun	grau-braun	bräun-lich	zwei Modificationen ergaben hellbraunes u. braunes Oxyd	gelb-bräunlich (Terbium!)	hell-gelb
Farbe der Oxalate	rosa	rosa	rosa	dunkel-rosa	rosa	hell-rosa	erbium-rosa	weiss

Erst Fraction III zeigte microscopisch schön ausgebildete doppelbrechende prismatische Nädelchen und kleine gelbe doppelbrechende Krystallaggregate, die nicht zu grösseren Complexen vereinigt waren, sondern isoliert auftraten. Fraction IV und V ergaben nur die bekannten Aggregate, während Fraction VI zwei Modificationen aufwies, eine dunkelbraune, aus kleinen Aggregaten bestehend und der Wandung der Retorte fest ansitzend, und eine hellgelbe seidenglänzende, auf der ersteren herum schwimmend und in geringerer Menge. Beim Eindampfen der darüber stehenden Flüssigkeit hatte sich nur die hellgelbe Modification gebildet, die aus sehr feinen gelben, gerade auslöschenden prismatischen Nädelchen bestand. Durch Schlämmen konnte ich aus dem Niederschlage in der Retorte die beiden Modificationen leicht von einander trennen, indem die dunkelbraune sich sehr schnell zu Boden setzte, während die hellgelbe suspendierte und daher leicht abgegossen werden konnte.

Zur weiteren Untersuchung wurden aus dem geschlämmten Material isoliert:

a) helle Modification, gelbes voluminiöses Chromat, aus kleinen Nädelchen bestehend 1,3 gr; reduziert lieferte es mit Oxalsäure gefällt ein hellrosafarbiges Oxalat, welches verglüht 0,51 gr eines

hellbraunen Oxydes ergab. Das Chromat enthielt mithin 25,49 % Oxyd;

b) dunkle Modification aus braunen Krystallkrusten bestehend, die aus kleinen doppelbrechenden Aggregaten zusammengesetzt waren. 5,0 Chromat ergaben 1,5 dunkelbraunes Oxyd = 30,0 %. Das Oxalat war schön rosafarbig und wies hierdurch auf einen grösseren Neodymgehalt hin, was eine spectroscopische Untersuchung auch bestätigte. In der gelben Modification waren entschieden schon farblose Ytteriterden angereichert, denn das Spectrum war nur schwach. Dass der Wassergehalt in den einzelnen Modificationen mitspricht und auf die procentische Zusammensetzung der Chromate von Einfluss war, ist wohl nicht anzunehmen, da die Temperatur und sämtliche anderen Bedingungen in beiden Fällen dieselben waren.

Bei der siebenten Fraction bildete sich mit 50,0 gr Kaliumchromat nicht der geringste Niederschlag. Die Flüssigkeit wurde auf etwa 3 Ltr. eingedampft und mit 500,0 gr Kaliumchromat versetzt; der sich hierauf bildende sehr voluminöse Niederschlag eines hellgelben Chromats war amorph und lieferte 36,5 hellbraunes Oxyd, dessen Farbe zum grössten Teil von Terbium herrührte. Spectroscopisch konnte ich im Verhältnis zu den früheren Fractionen einen Rückschritt im Spectrum konstatieren, wenngleich das Neodymspectrum noch deutlich hervortrat. Erbiumbanden traten zum ersten Mal auf, während die Samariumbanden in Fraction VI recht angereichert erschienen. λ 481,2 und λ 444,0 waren in Fract. VI nur andeutungsweise, während λ 475,0 und λ 469,0 intensiv hervortraten; λ 433.0 und λ 460,0 erschienen in demselben Präparat auch angereichert, hingegen traten all diese Banden ausser λ 475,0 und λ 469,0 in Fraction VII gar nicht auf.

Nachdem Kaliumchromat selbst in einem Überschuss keine Trübung der Flüssigkeit hervorrief, wurde Kalilauge bis zur vollständigen Bildung der einfachen Chromate hinzu-

gesetzt, was durch den Eintritt der gelben Farbe erkenntlich ist. Der mehrere Male ausgewaschene hydroxydartige, schmutzige Niederschlag wurde reduziert und lieferte nach fünfmaligem Fällen 5,3 gr eines ganz hellgelben Oxydes, welches kein Spectrum zeigte. Muthmann und Bauer[1]) haben dieses Präparat mit Hilfe der Kathodolumineszenz näher untersucht und es als Yttrium und Gadolinium indentificiert.

Nach diesen Autoren herrscht in meinem Präparat das Gadolinium bedeutend vor und tritt die Yttria stark zurück.

„Die citronengelbe Yttrialinie verliert bei ihrer zunehmenden Schwächung zugleich die Schärfe ihrer Contur und wird in der Farbe scheinbar mehr grün; interessant ist auch, wie das orangefarbene Yttriumband sich in mehrere Linien auflöst“.[2])

	I. Die Oxyde.		II. Die Sulfate.	
Farbe	Fraction VIII Monazit-Endfraction Luminescenz rosa	chemischer Ursprung	Fraction VIII Monazit-Endfraction. Luminescenz rosa.	chemischer Ursprung
rot	λ 651 Max. eines schwachen Bandes .	Gd	λ 648–639	Gd
„	„ 626–619 schwach . .	Gd		
„	„ 614–610 Hauptlinie .	Gd		
orange	„ 605–600	Gd	„ 606–600	Gd
„	„ 596 591	Y	„ 598—592 hellste Linie	Gd
„	„ 586 schwach			
„	„ 582–580 scharf, hell	Y		
„	„ 578 schwach			
gelb	„ 573—572	Y	„ 578–561 Band Max. bei λ 572	Y
grün	„ 567 schwach . . .	Gd		
„	„ 564 563	Y		
„	„ 552,5—551			
„	„ 551 —546	Y	„ 547—541	Y
„	„ 543 —540			
blau	„ 495 —491	Y	„ 485–471	Gd (und Y?)
„	„ 489,5–487	(und Gd?)		
„	„ 485 —478			
violett	. . . . .		„ 455 Max. eines schmalen Bandes .	Y

Über die Herkunft der Oxyde A von den Tabellen LI, LII und LIII vergleiche Seite 28.

[1]) Muthmann und Bauer. Berichte. Jahrgang XXXIII, Heft XI, pag. 1758.

[2]) Die Tabelle und die Angaben über die Luminescenz sind den Ausführungen von Muthmann und Bauer entnommen. (Ber. 1900, pag. 1758).

Tabelle XI.

Beim Eindampfen des Filtrats von Fraction IV entstand kein auffallender Niederschlag. Trotzdem bei den ersten drei Fractionen keine merkliche Trennung vor sich gegangen war, zeigte dennoch Fraction Va eine wesentliche Änderung im Spectrum, Neodym mit λ 469,0, λ 475,0, λ 460,0 und nur Andeutungen von λ 481,2 und λ 444,0. Die Lösung von Fraction VIb sah sogar gelblich aus und an die Stelle von Neodym trat jetzt Samarium mit seinen characteristischen Banden. Aus der Concentration und der Abnahme des Spectrums, aus dem Hellerwerden der Oxalate und der gelblichen Farbe der Oxyde schliessen wir von Fraction Vb ab auf das Auftreten farbloser Erden, die jedenfalls der Yttriagruppe angehörten.

Tabelle XII.

Während das Oxyd A von XII sich wesentlich von demjenigen von XI unterschied, spectroscopisch vergleichweise zwischen Fraction 4 und 5 von XI stand, war es höchst auffällig, erst bei Fraction IVa ein Präparat zu erhalten, welches spectroscopisch eine fast gänzliche Übereinstimmung mit Fract. Va von XI zeigte. Fraction IVb ergab ein Oxyd, dessen Nitratlösung von dunkelroter Farbe war; das Spectrum hatte im allgemeinen an Intensität nicht abgenommen. Hingegen war eine Abnahme bei Va wahrzunehmen, mithin stellten sich die fraglichen farblosen Erden hier eine Fraction früher ein als bei XI. Samarium tritt bereits bei Va recht stark auf, während bei XI dasselbe erst Fraction VIb zeigte.

Tabelle XIII.

Das Oxyd A von XIII enthielt schon entschieden eine grössere Menge, etwa ein Drittel jener farblosen Erden, denn die Chromatkrystalle wiesen bereits Globuliten und prismatische Nädelchen auf, welche Erscheinung bei Fraction XII nicht beobachtet wurde. Die ca. zu ein Drittel darin enthaltenen prismatischen Nädelchen traten nämlich

ganz allein in Fraction XIV auf und enthielten sicher eine Erde von geringerem Atomgewicht. Durch Schlämmen konnte ich sehr leicht diese beiden Modificationen trennen, indem die dunkelbraunen Globuliten sich sehr leicht zu Boden setzten, während die hellgelben prismatischen Nädelchen längere Zeit in der darüber stehenden Flüssigkeit suspendiert blieben. Ich untersuchte diese beiden Chromate und fand für die mechanisch möglichst gereinigten Globuliten einen Oxydgehalt von 30,1%, während für die prismatischen Nädelchen einen solchen von 25,3%. Bei einer anderen Untersuchung, die sich ebenfalls auf diese beiden Modificationen von Krystallen bezog, bei welcher aber die Chromate aus einer anderen Retorte stammten, erhielt ich fast genau dieselben Resultate. Es wäre somit dieses ein Beweis dafür, dass das Schwanken des Procentgehaltes nicht von einer wechselnden Menge des Wassergehaltes, sondern von der Gegenwart einer Erde mit entsprechend niedrigem Atomgewicht herrührt. (Vgl. S. 55.)

Während die Fractionen 5 von XI, 4a und 4b von XII Spectren mit sehr scharf hervortretender Bande λ 469,0 zeigten, ist bei XIII eine weitere Trennung zu beobachten, nämlich die, dass auch die Banden λ 475,0, λ 469,0 und λ 433,0 im Abnehmen begriffen sind. Zu gleicher Zeit treten aber an ihre Stelle Banden eines anderen Elementes, des Erbiums auf. Aus dem Auftreten dieser Erde kann geschlossen werden, dass wir es in XIII mit der Gegenwart fast sämtlicher Ytterelemente zu thun haben, denn Erbium kommt nie allein mit den Ceriterden vor. Erbium lässt sich mit Hilfe der Chromsäuremethode ausserordentlich leicht von den Elementen der Ceritgruppe trennen, was man auch daraus ersehen kann, dass bis zur zwölften Fraction diese Erde nicht auftrat. 1400,0 gr Ausgangsoxyde hatte ich zum Durchführen der achtzehn Fractionen verwendet und ca. 1360 gr bis zur zwölften Fraction zurückgewonnen, mithin müssen die übrigen 40,0 gr Oxyde eine wesentliche Anreicherung von Ytterelementen aufweisen. In der That war dieses auch der Fall, denn Fraction XIV zeigte nur noch ein schwaches Spectrum.

Tabelle XIV.

Das Oxyd A zeigte nur ein schwaches Spectrum, in welchem auch wiederum an die Stelle von Neodym Erbium getreten war. Die fünfzehnte Fraction lieferte ein gelbliches Oxyd, welches das Erbiumspectrum kaum erkennen liess und im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie die letzten Fractionen der weiteren Zerlegung von XIV zeigte. Die braune charakteristische Farbe des Oxydes von XIV, 1b rührte vom Terbium her, dem dunkelsten Oxyd der Ytererden, und es ist interessant, dass dasselbe beim Fractionieren mit Chromsäure zwischen Samarium und Erbium, resp. Ytterbium steht.

Tabelle der Lauge L. I.

Wie bereits auf Seite 28 erwähnt, stammte das Oxyd A aus den drei ersten Chromsäurefractionen, die cerfrei gemacht und in Ammondoppelnitrate übergeführt waren. Durch Umkrystallisieren entstanden nun mehrere Laugen, von denen die beiden ersten sehr neodymreich waren, während die anderen den grössten Teil Lanthan mit Praseodymanreicherungen enthielten. Das Oxyd der beiden ersten Laugen war verhältnismässig hell, dasjenige der Lauge III schwarzbraun. Von hier ab wurde die Farbe der Oxyde immer heller, sodass die zehnte Krystallisation ein schwach lachsfarbiges Oxyd lieferte. Auch die Farbe der Lösungen zeigte entsprechend die Fortschritte im Krystallisieren an, so waren z. B. die zwei ersten Laugen rosa gefärbt, die dritte mischfarbig, die sechste lauchgrün und die letzte gar nicht, also farblos. Bei einem Vergleich der Spectren konnte ich mich von dem Zu- und Abnehmen der einzelnen gefärbten Erden noch mehr überzeugen. Während die Laugen I und II spectroscopisch, wie auch sonst, keinen merklichen Unterschied zeigten, verhielten sie sich bei einem weiteren Zerlegen doch anders. Das Oxyd der ersten Fällung war bei L. I hellcafébraun und zeigte eine Zunahme des Praseodyms im allgemeinen, während das Oxyd der entsprechenden Fraction von L. II dunkler war

und auch ein wesentlich anderes Spectrum aufwies. Nach verhältnismässig wenigen Fractionen erhielt ich doch ein Neodympräparat (Fract. Vb) mit der mittleren blauen Praseodymbande λ 469,0 und den noch unbekannten Streifen λ 475,0 und λ 460,0, wovon die beiden ersten Banden eine ziemliche Intensität zeigten. Bei Vb tritt aber gleichzeitig eine Abnahme des Spectrums im allgemeinen auf, was durch das Auftreten einer farblosen Erde zu erklären ist. Samarium finden wir in den letzten Fractionen VIb und VII nur noch durch eine Bande angedeutet, Erbium überhaupt nicht, und λ 433,0 ist nur in der Lauge I noch eben sichtbar.

Tabelle der Lauge L. II.

Das Oxyd der ersten Fraction war spectroscopisch wesentlich verschieden von Fract. 1, L. I, denn hier ist die mittlere blaue Praseodymbande λ 469,0 ganz verwaschen und bildet einen Raum gleichmässiger Absorption mit diffusen Kanten. λ 481,2 tritt scharf und deutlich hervor, λ 444,0 ist breit und intensiv; λ 589,6 tritt ebenfalls recht deutlich auf. Die nächstfolgenden Fractionen zeigen unwesentliche Fortschritte, aber in Fraction Vb erreicht die Trennung wieder einmal ihren Höhepunkt. Hier zeigt sich unseren Blicken das bekannte Neodymbild mit den Banden λ 469,0 und λ 475,0 mit einer Schärfe und Intensität, wie wir es bis jetzt im Gange dieser Arbeit nicht angetroffen haben. Die fraglichen farblosen Erden, die zum Schluss des Fractionierens das Spectrum durch ihre Gegenwart schwächen, haben bei L. II bedeutend abgenommen und Samarium ist nicht einmal angedeutet.

Tabelle der Lauge L. III.

Das Oxyd dieser Lauge war schwarzbraun und zeigte schmutziggrüne Lösungen, enthielt recht viel Praseodym, wenig Neodym, der Hauptsache nach Lanthan, aber keine Andeutungen von λ 475,0, λ 460,0 und λ 433,0, welche Banden aber in L I und L II beobachtet wurden. Die weitere Zerlegung lieferte keine Trennung der Praseodymcomponenten,

hingegen hatte sich in den Schlussfractionen Neodym bedeutend angereichert. Die betreffenden farblosen Erden waren in dieser Lauge nur in Spuren vorhanden.

Zusammenstellung der Resultate, welche beim Zerlegen der einzelnen Hauptfractionen und Laugen erhalten wurden.

Fast in jedem Falle habe ich mit der fünften Fraction ein Neodympräparat erhalten, welches von den Praseodymbanden nur noch λ 469,0 zeigte, gleichzeitig reicherten sich die unbekannten Erden mit λ 475,0 und λ 460,0 an. Trotzdem die einzelnen Oxyde von XI, XII, XIII, XIV, L I und L II so verschieden waren und man in einigen, besonders in XIII, recht vorgeschrittene Präparate vor sich hatte, erhielt man fast immer erst nach fünf Fractionen das gewünschte Spectrum. Die Laugen I und II eigneten sich aber ganz besonders zu diesem Zweck, denn wie wir gesehen haben, erhielt ich aus Lauge II ein Präparat mit sehr grosser Anreicherung von λ 475,0 und λ 469,0. Es ist auffallend, dass beim Fractionieren anderer Materialien, die nicht vorher durch die Chromsäuremethode gewonnen waren, die Trennung lange nicht in diesem Verhältnis vor sich geht. Die dreizehnte Fraction von den rohen Monazitoxyden lieferte erst ein Oxyd, welches das bekannte Bild mit 475,0, λ 469,0 und λ 460,0 zeigte, dieses aber verschwommen und nicht klar. Auch hier traten bereits die Yttererden auf und schwächten das Spectrum. Bei den weiteren Zerlegungen dieser Hauptfractionen wiederholte sich natürlich dieses Bild, und es darf uns nicht wundern, wenn wir selbst noch in den Laugen L I und L. II, die ja von den drei ersten Chromsäurefractionen stammten, Yttererden antreffen, denn meine Methode soll auch keine quantitative sein.

Ein Versuch mit reinem Didymoxyd bestätigte die Richtigkeit meiner Annahme, dass ein Material, welches einmal mit Chromsäure behandelt ist, bei einer weiteren Zerlegung bedeutend schneller fractioniert.

Das Spectrum der ersten Fractionen wird meistens durch die Gegenwart von Lanthan geschwächt, denn das letztere fällt nach Entfernung des Cers gleich nach diesem aus. Bei A von XI können nur Spuren von Lanthan zugegeu gewesen sein, denn das Oxyd der ersten Fraction zeigte spectroscopisch keine merkliche Abnahme von Neodym. Schon die neunte und zehnte Hauptfraction waren fast lanthanfrei.

Praseodym erfährt bei dieser Fractionierungsmethode eine Spaltung, wie wir uns überzeugt haben, und zwar reichern sich mit Lanthan zugleich die Banden λ 481,2 und λ 444,0 an; λ 469,0 haftet dem Neodym stark an und tritt meistens in Verbindung mit λ 475,0 und λ 460,0 auf L. II 1a zeigte ein spectroscopisches Bild, in welchem λ 481,2 und λ 444,0 recht scharf und breit auftraten, hingegen λ 469,0 in gleichmässiger diffuser Absorption. Schottländer[1]) nimmt hier eine Coincidenz an und Demarcay[2]) kommt durch Spectralbeobachtungen zu dem gleichen Schluss. Im nächsten Abschnitt wird bei der Zerlegbarkeit des Praseodyms hierüber näher diskutiert werden. λ 589,6 erscheint isoliert von den anderen blauen Praseodymbanden, wenn das Neodym bereits abnimmt, also andere farblose Erden (Yttererden) sich einstellen (Tabelle XIII, 3a). Die fremden Banden lassen sich aber bis zur schwachen Andeutung mit der Chromsäure entfernen, sodass man ein Präparat erhält, in welchem die Neodymbanden recht stark erscheinen (Tabelle XII, 4b). Sowie Neodym in den letzten Fractionen abnimmt, treten sogleich Samariumbanden (Tabelle XII, 5b) auf, und die Oxyde zeigen die bekannte Terbiumfarbe.

Erbium fällt vor Yttrium aus und Ytterbium höchstwahrscheinlich vor Erbium, denn die Oxyde von XIII, 3b bis 5 zeigten nur ein schwaches Spectrum, nachdem Neodym bedeutend abgenommen hatte. Erst nach XIII, 4b wurde das Erbiumspectrum wieder stärker, nachdem die fragliche farblose Erde teilweise verschwunden war. In XIII, 6 und 7

[1]) Schottländer, Ber. 25,1 — 1892, pag. 570.
[2]) Demarcay, Compt. rend. 105, pag. 276.

erschien abermals das Spectrum geschwächt, weil Yttrium und Gadolinium auftraten (vergl. Seite 22 u. 57). Da nun auch noch die Oxyde der Fractionen XIII, 3 und 4 ein ziemlich hohes spezifisches Gewicht zeigten und unwesentlich gefärbt waren, ist das Ausfallen des Ytterbiums vor dem Erbium so gut wie bewiesen.

Erbium zeigte bei der neuen Trennung ein eigentümliches Spectrum (vergl. Seite 21), indem λ 666,0 fehlte und λ 656,5 und λ 643,0 von gleichen Intensitäten waren.

λ 475,0 und λ 469,0 traten immer zu gleicher Zeit auf, sodass man annehmen könnte, diese Banden gehören einem einzigen Elemente an. Verschiedene Präparate zeigten aber einmal eine wesentliche Abnahme von λ 475,0, (Tabelle XII, 4a und XIII, 2a), das andere Mal eine solche von λ 469,0 (Tabelle XI, 5a), sodass also jeder Bande ein Element zukommen dürfte. Ebenso gehören die Banden λ 460,0 und λ 433,0 je einem Element an, denn sie traten einzeln auf. λ 427,0 ist bestimmt eine Neodymbande und nicht mit λ 475,0 dem Dysprosium von Lecoq de Boisbaudran eigen, da in einzelnen Fractionen λ 427,0 mit einem starken Neodymspectrum auftrat, in welchem λ 475,0 nur angedeutet war. Wie man aus L. I, II und III deutlich ersieht, reichern sich in den Laugen beim Umkrystallisieren der Ammondoppelnitrate sehr schnell Neodym und Yttererden an, zugleich aber auch Erden mit λ 475,0, λ 460,0 und λ 433,0. Samarium zeigt das gleiche Verhalten. Das Element, welchem λ 469,0 zukommt, bildet auch leichter lösliche Ammondoppelnitrate als die übrigen Praseodymcomponenten, wenn es erst einmal durch Chromsäure von diesen getrennt ist.

Während Lauge I und II beim weiteren Zerlegen Präparate lieferten, die spectroscopisch Neodym mit λ 469,0 zeigten, that dieses Lauge III nicht mehr. Praseodym krystallisiert als Ammondoppelnitrat immer mit Lanthan aus, hingegen λ 469,0 mit Neodym, d. h., wenn das Material zuvor mit Chromsäure behandelt war. Bei der neuen Trennungsmethode begegnen wir denselben Eigentümlichkeiten.

Die Zerlegbarkeit des Praseodyms.

Bis zum Jahre 1898 war man ziemlich allgemein der Ansicht, dass das Praseodym kein einheitlicher Körper sei. Eine Reihe von Forschern hatte sich für die zusammengesetzte Natur dieses Körpers ausgesprochen, wie dieses bereits im geschichtlichen Teil ausführlich erörtert wurde. Es erschien dann eine Arbeit von v. Scheele[1]), der sich grössere Mengen von Praseodymoxyd hergestellt, das Aequivalent der Erde bestimmt und eine grössere Reihe von Salzen derselben beschrieben hatte. In der Einleitung seiner Arbeit spricht sich nun v. Scheele sehr positiv für die Einheitlichkeit des Praseodyms aus, sucht speziell Bettendorff zu widerlegen und kommt zu dem Schluss, dass alle Argumente, die für die zusammengesetzte Natur des Praseodyms ins Feld geführt wurden, auf Fehlschlüssen beruhen. In der von der deutschen chemischen Gesellschaft herausgegebenen Atomgewichtstabelle wurde wohl im Hinblick auf diese Arbeit v. Scheele's das Fragezeichen, das früher dem Praseodymsymbol beigefügt war, fortgelassen. Auch ich war nach der Lectüre der Scheele'schen Arbeit der Ansicht, dass nun das Praseodym als Element anzusehen sei, zumal ich nach zweitausendmaligem Umkrystallisieren keine relative Änderung in den fünf Absorptionsstreifen dieses Elementes wahrnehmen konnte.

Ein Umstand erschien mir allerdings sehr merkwürdig, es sind dieses nämlich die Zeichnungen der Absorptionsspectren, welche Schottländer[2]) seiner sehr ausführlichen Arbeit über die Didymcomponenten beifügt. Aus denselben geht nämlich deutlich hervor, dass Schottländer ein Präparat erhalten hat, welches neben den Neodym- und unbekannten Banden λ 475,0 und λ 460,0 nur noch die Praseodymbande λ 469,0 enthielt. Diese Thatsache hätte den genannten

[1]) v. Scheele, Zeitschrift für anorg. Chem. (17), 310 u. f.
[2]) Schottländer, Berichte d. ch. Ges. 25,1 — 1892 — 378 u. f. — 569 u. f.

Autor zu dem positiven Schluss führen sollen, dass das Praseodym sich zerlegen lässt. Aus der allgemeinen Beschaffenheit der Spectra, und die Krüss - Nilson'sche Theorie als richtig betrachtend, folgert Schottländer[1]) mit „einiger Wahrscheinlichkeit" das Nachstehende:

„1. Von den Bestandteilen des Praseodyms giebt ein als Element zu betrachtendes Metall nur einen Absorptionsstreifen, dessen Maximum bei $\lambda = 468{,}9$ liegt.

Dieses Element wollen wir nach jenen Autoren mit Di_η bezeichen. Dasselbe war in allen Fractionen enthalten.

2. Die übrigen Bestandteile des Praseodyms bilden zwei Gruppen, welche durch den Krystallisationsprozess der Ammoniumdoppelnitrate eine Trennung zu erfahren scheinen. Die eine, welche wir mit Pr.α bezeichnen wollen, giebt die Streifen $\lambda = 596{,}7$ und 590,0 die andere mit Pr.β zu bezeichnende die Streifen $\lambda = 481{,}1$ und 443,9. Pr.α war sicher enthalten in den Fractionen I bis IX, Pr.β in allen Fractionen "

Auf Seite 570 der unten citierten Arbeit findet sich eine weitere Annahme für das Auftreten der Bande λ 468,9, nämlich diejenige der Coincidenz. Der Verfasser stützt sich auf die Spectralbeobachtungen Demarçay's[2]) nach welchen im Didym zwei verschiedene Substanzen enthalten sind, die als Nitratlösung scheinbar genau an derselben Stelle des Spectrums ($\lambda = 468{,}9$) ein starkes Maximum der Absorption besitzen.

Da dieses nur Vermutungen und nicht direkte Beweise waren, was besonders aus den Componenten λ 481,2, λ 444,0 und λ 596,7, λ 590,0 hervorgeht, so hat v. Scheele infolgedessen in seiner Arbeit auf jene Zeichnungen des obigen Autors auch gar nicht Bezug genommen. Das Merkwürdigste aber bei dieser ganzen Angelegenheit ist, dass Schottländer

[1]) Schottländer, Ber. 25.1 (1892) pag. 586.
[2]) Demarçay, Compt. rend. 105, 276.

nach den Fractionierungsmethoden, die er in seiner Arbeit anführt, eine solche Trennung überhaupt nicht erhalten konnte. Er spricht nur von dem Umkrystallisieren nach dem v. Auer v. Welsbach'schen Verfahren, und diese Methode liefert, wie ich mich durch zweitausendmaliges Umkrystallisieren überzeugt habe und vor mir schon von mehreren anderen Chemikern erkannt worden ist, nur das alte Praseodym und Neodym.

Ich war nun in der Lage diesen Widerspruch aufzuklären und zwar durch Untersuchung der Originalpräparate Schottländers, welche nach dessen Tode in den Besitz des chemischen Laboratoriums der Universität Berlin übergegangen waren. Herr Geheimrat Emil Fischer überliess mir dieselben in liebenswürdigster Weise zum Zwecke einer näheren Untersuchung. Es stellte sich dabei heraus, dass Schottländer jene merkwürdigen Präparate gar nicht nach Welsbach's Methode erhalten hat, sondern dieselben durch fractioniertes Fällen der Alkali-Doppelsulfate, und zwar durch Hinzufügen von Kaliumnitratlösungen zu den Sulfatlösungen der seltenen Erden. Es geht dieses sowohl aus der Etiquettirung der mir übersandten Präparate, als auch aus der Analyse hervor; dieselben bestanden in der That aus Kaliumdoppelsulfaten. Wie der inzwischen leider verstorbene Forscher dazu gekommen ist, sein eigentliches Fractionierungsverfahren in der angeführten Arbeit vollkommen zu verschweigen, vermag ich nicht zu sagen.

Um mir ein Urteil über den Gang dieser Trennungsmethode zu verschaffen, fractionierte ich mit Kaliumnitrat ein Didymsulfat, welchem nur noch unbedeutende Mengen Lanthan anhafteten.

Die sich hierbei bildenden Niederschläge sind meistens sehr schön krystallinisch, setzen sich leicht ab, lassen sich also gut filtrieren und sind in einem Ueberschuss von Salz- oder Salpetersäure löslich. Das Lanthan geht in die ersten Fractionen und die Spaltung der Praseodymcomponenten verläuft sehr langsam. Neodym reichert sich mit λ 469,0 und λ 475,0 in den vorletzten Laugen an, während die Ytter-

erden bis zum Schluss grössten Teils gelöst bleiben. Trotzdem ich circa fünfundzwanzig Fractionen ausführte, erhielt ich dennoch kein Präparat, welches Neodym mit λ 475,0 und λ 469,0 zeigte. Ich konnte wohl eine bedeutende Anreicherung dieser Banden konstatieren, aber immer waren noch die übrigen Praseodymstreifen deutlich vertreten. Ein Neodymbild mit λ 589,6 und λ 596,7 konnte ich nie bemerken, trotzdem ich die ersten Hauptfractionen noch weiter zerlegte; ebenso stiess ich auf keinen Anhaltepunkt für die positive Zusammengehörigkeit von λ 481,2 und λ 444,0.

Fractioniert wurde mit 2,5 % Sulfatlösung und 1 % Kaliumnitratlösung, wovon letztere unter beständigem Rühren in das kochende Didymgemisch eingetröpfelt wurde.

Bei einem weiteren Duchführen dieser Methode hätte ich auch sicher Präparate erhalten, die wie Schottländer's spectroscopisch Neodym mit λ 469,0 und λ 475,0 zeigten. Es genügte mir jedoch diese allgemeine Orientierung, da aus derselben die Herkunft der fraglichen Schottländer'schen Präparate deutlich hervorgeht.

Die Schottländer'schen Zeichnungen stimmen vollständig mit seinen mir zur Verfügung gestellten Präparaten überein und seine Endfractionen zeigen ein Neodymspectrum mit λ 475,0, λ 469,0 und λ 460,0.

Bevor ich noch die fraglichen Präparate zur Untersuchung erhielt, hatte ich mit Hilfe der Chromsäuremethode genügendes Beweismaterial für die Zerlegbarkeit des Praseodyms gesammelt, und aus den Ausführungen der Tabellen und Spectren dürfte deutlich der Beweis hervorgehen, dass das Praseodym mindestens aus drei Elementen besteht.

Die Erde mit λ 589,6 scheint im Verhältnis zu den anderen Componenten des Praseodyms in recht geringer Menge im alten Praseodym enthalten zu sein, denn die betreffende Bande tritt erst bei starken Concentrationen der Lösungen auf; sie erscheint auch schärfer und an den Rändern weniger diffus, wenn man sich einer Chloridlösung bedient.

λ 596,7 wird von Forsling und Schottländer angegeben, welche Bande ich nur in sehr conc. Praseodymlösungen messen konnte. In den Präparaten, welche ich mit der Chromsäuremethode erhalten hatte, beobachtete ich λ 596,7 nie, da dieselben mehr oder weniger Neodym enthielten, wodurch das Praseodymspectrum einer 25 % Lösung natürlich geschwächt wurde. Bei grösseren Anreicherungen der Erde λ 589,6 würde höchstwahrscheinlich auch λ 596,7 zum Vorschein gekommen sein, was jedoch nur eine Vermutung meinerseits ist. Jedenfalls gehört λ 589,6 einer besonderen Erde an. (Vergl. Tabelle XIII 3^a; XIV 1^b und L. II 1^a.)

Die Praseodymcomponente mit den Absorptionsstreifen λ 481,2 und λ 444,0 ist sicherlich diejenige, welche den grössten Teil des alten Praseodyms ausmacht. Während sich die Erde mit λ 469,0 verhältnismässig leicht von den übrigen Praseodymcomponenten isolieren lassen wird, werden die anderen Teile des Praseodyms dem Fractionieren mehr Schwierigkeiten bieten. Nur einmal ist es mir gelungen, ein Präparat zu erhalten, in welchem die mittlere blaue Praseodymbande λ 469,0 den Raum zwischen λ 481,2 und und λ 444,0 als gleichmässige, sehr schwache Absorption erfüllte (vergl. Tabelle L II, 1^a). Auch die Bande in Gelb λ 589,6 konnte ich nur einmal von den übrigen Praseodymbanden getrennt erhalten, dann aber auch zugleich mit dem Neodymspectrum. Ein Oxyd, welches neben Neodym nur noch die zweite blaue Praseodymbande λ 469,0, also die mittlere enthielt, konnte ich verhältnismässig leicht gewinnen.

Da sich die Erde mit λ 481,2 und λ 444,0 immer nur in sehr dunkel gefärbten Oxyden, deren Farbe die characteristische des alten Praseodymsuperoxydes war, befand, so ist wohl hieraus anzunehmen, dass diese Farbe, und hiermit im Zusammenhang die Bildung des Superoxydes, nur der Erde mit λ 481,2 und λ 444,0 zukommt. Noch bevor Auer v. Welsbach das Didym in Neodym und Praseodym zerlegte, hatte Cleve [1]) bereits die Vermutung ausgesprochen,

[1]) Cleve, Über einige Lanthan- und Didymverunreinigungen, Übersicht der kgl. wissenschaftlichen Akademie 1878.

dass im Didym ein besonderes Element enthalten sei, welches jenem die dunkelbraune Färbung verleiht. Durch die Isolierung des Praseodyms fand ja diese Vermutung ihre Bestätigung. Nachdem aber die Präparate mit λ 469,0 und λ 589,6 ganz helle Oxyde zeigten, hingegen diejenigen mit λ 481,2 und λ 444,0 schwarzbraun gefärbte, kann man hieraus wohl den Schluss ziehen, dass die schwarzbraune Farbe des Praseodymsuperoxydes durch die Gegenwart der Erde mit λ 481,2 und λ 444,0 verursacht wird.

Die Praseodymcomponente mit λ 469,0 war nach den oben erwähnten Thatsachen sehr leicht von den anderen Praseodymbanden zu trennen, trat allerdings dann meist mit mehr oder weniger Neodym auf. Auch die Streifen λ 475,0 und λ 460,0 sind stetige Begleiter dieser Erde im angereicherten Zustand. Man kann jedoch diese noch unbekannten Erden mit Hilfe der Chromsäuremethode leicht von einem Neodympräparat mit λ 469,0 trennen.

Während sich die Erde λ 469,0 in dem dritten Viertel der Chromsäurefractionen befindet, fällt diejenige mit λ 481,2 und λ 444,0 gleich zuerst aus. Die Praseodymcomponente λ 589,6 tritt isoliert von den übrigen Banden des Praseodyms auf, wenn Neodym wieder im Abnehmen begriffen ist, also Yttererden sich einstellen.

Von einer Coincidenz, wie sie Schottländer und Demarçay[1]) annehmen, kann nach meinen Beobachtungen eigentlich nicht die Rede sein, denn in L. II, 1a haben wir doch ein Präparat vor uns, in welchem der Raum zwischen λ 481,2 und λ 444,0 als gleichmässige diffuse Absorption erscheint. Die Stelle, an welcher früher λ 469,0 beobachtet wurde, war also fast gänzlich verschwunden und nur noch von minimaler Andeutung. Die Zugehörigkeit von λ 469,0 und λ 475,0 ist ebenso zu bestreiten, denn einmal erhielt ich Präparate, in welchen λ 475,0 intensiv und scharf conturiert auftrat, λ 469,0 hingegen verschwommen und schwach sichtbar, das andere Mal solche mit λ 469,0 sehr verstärkt und

[1]) loc. cit.

scharf, hingegen λ 475,0 undeutlich. Sollte aber wirklich eine Coincidenz in diesem Falle stattfinden, so ändert es am obigen Beweise nichts, da ja λ 469,0 aus dem alten Praseodym herausfractioniert war. Es würde dann die Praseodymcomponente λ 469,0 an dieser Stelle der Absorption mit einer ähnlichen Erde spectroscopisch zusammen fallen.

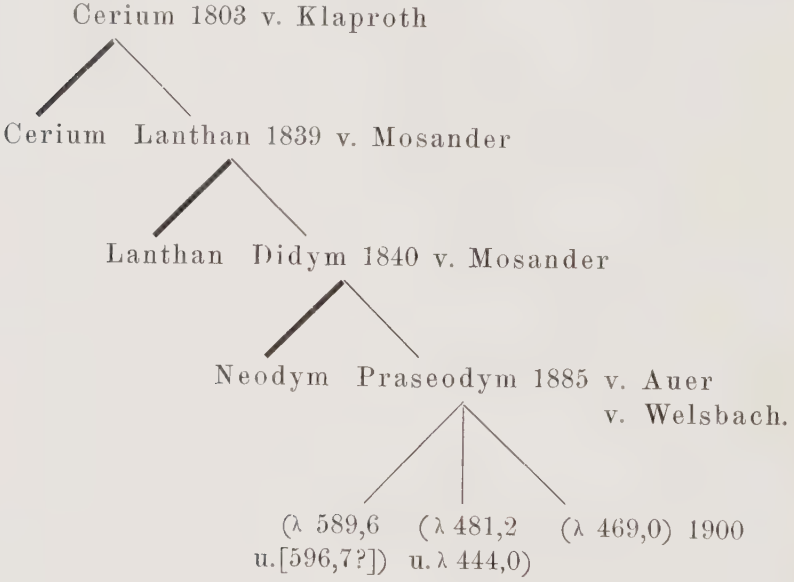
Es wäre natürlich sehr interessant, wenn eine Coincidenz in diesem Falle nachgewiesen werden könnte, da diese Thatsache des Zusammenfallens je eines Streifens zweier verschiedener Körper schon allein genügen würde, um auf indirectem Wege die Unrichtigkeit einer Anzahl von Folgerungen darzuthun, welche Krüss und Nilson und andere Forscher auf die verschiedenen Intensitätsverhältnisse der Absorptionsstreifen gegründet haben.

Im geschichtlichen Teil haben wir gesehen, wie das im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts von Klaproth entdeckte Cerium 1839 durch Mosander in das eigentliche Cerium und Lanthan zerlegt wurde; einige Jahre darauf das Letztere durch denselben Forscher in das eigentliche Lanthan und Didym. Trotzdem seit der Entdeckung der seltenen Erden viel über diesen Gegenstand gearbeitet wurde, verging eine Reihe von Decennien bis das alte Didym in zwei neue Elemente, Neodym und Praseodym, zerlegt wurde.

Wir haben ferner gesehen, wie schon frühzeitig Zweifel auftraten, ob Praseodym ein einheitlicher Körper sei, und wie durch die v. Scheele'sche Arbeit all' die Argumente früherer Forscher, die für die Uneinheitlichkeit des Praseodyms sprachen, für nichtig erklärt wurden. Im Verlaufe meiner Arbeit haben wir uns überzeugt, dass das alte Praseodym von Auer v. Welsbach mindestens in drei Elemente zerfällt, von denen die einzelnen Elemente folgende Banden besitzen:

I Praseodymcomponente mit λ 589,6 (u. λ 596,7 ?)
II „ „ „ λ 481,2 und λ 444,0
III „ „ „ λ 469,0.

Die allmähliche Entwickelung der einzelnen Elemente aus dem Klaproth'schen Cerium lässt sich durch folgende graphische Darstellung verdeutlichen:



Resumé.

Durch meine zweijährigen Arbeiten, die, wie erwähnt, im Fractionieren von 80 Ko. Rohmaterial, entsprechend circa 20 Ko. Didymoxyd, bestanden, bin ich zu folgenden sicheren Resultaten gelangt:

Mit Hilfe meiner Chromsäuremethode lassen sich

1. die Ceritelemente unter sich,
2. die Ytteritelemente unter sich,
3. die Elemente beider Gruppen voneinander und
4. Thorium von den seltenen Erden trennen.
5. Gestattet diese Methode eine Zerlegung des Praseodyms in seine Componenten.
6. Gelingt es mit ihr grosse Anreicherungen der noch unbekannten Erden mit λ 475,0, 460,0 und λ 433,0 zu erhalten.

Demnach enthalten die Ceritoxydgemische, sowohl aus Cerit, Orthit, als auch aus Monazit, abgesehen von etwa einigen Procenten Gadoliniterden, sicher zehn verschiedene Erden, nämlich:

a) Cer,
b) Lanthan,
c) Neodym, das die von Forsling angegebenen Banden zeigt und durch meine Methode nicht weiter zerlegt wurde.
d) Samarium mit den von Bettendorff und anderen Forschern angegebenen Banden.
e) Eine Componente des Praseodyms, characterisiert durch die Absorptionsbande im Gelb λ 589,6 (und 596,7?).

f) Eine Praseodymcomponente mit den Absorptionsbanden λ 481,2 und λ 444,0.
g) Eine Praseodymcomponente mit der Absorptionsbande λ 469,0.
h) Eine Erde mit λ 475,0.
i) Eine Erde mit λ 460,0 und
k) eine Erde mit λ 433,0.

Ich verzichte vorläufig darauf, denjenigen dieser Elemente, die sicher als neu erkannt wurden, Namen zu geben. In der Chemie der seltenen Erden existieren ohnehin schon viel zu viel Benennungen für Elemente, deren Atomgewicht und Eigenschaften gar nicht bekannt sind. Ich kann bei dieser Gelegenheit nicht den Wunsch unterdrücken, dass man in der anorganischen Chemie die Namen nur solcher neuer Elemente anerkennen und in die Litteratur aufnehmen möge, deren Atomgewicht wenigstens mit einiger Genauigkeit bestimmt und die von den betreffenden Autoren in reinem Zustande hergestellt sind. Dieses ist mir bis jetzt nicht gelungen, denn dazu war die Zeit zu kurz. Es wird noch viel mühevolles Fractionieren, unter gleichzeitigem Variieren der Methoden, kosten, um beispielsweise die Praseodymcomponenten von dem immer beigemengten Neodym zu trennen.

Immerhin habe ich das wichtige Resultat erzielt, dass wir erstens über die Natur des Praseodyms und die Zahl der dasselbe zusammensetzenden Elemente Klarheit gewonnen haben und einen Weg gefunden, der allerdings durch Aufwand vieler Geduld und Mühe zum erwünschten Ziele, nämlich zur Reindarstellung dieser bis jetzt noch gar nicht erforschten Elemente, führen wird.

Erklärung der Spectraltafeln.

Ausg. Rohe Monazitoxyde, von denen bereits der grösste Teil des Cers in Form von Ceriammonnitrat entfernt worden war, bildeten das Ausgangsmaterial für die Präparate der gezeichneten Spectren. Der Lanthangehalt ist darin ein ziemlich grosser, weshalb das Didymspectrum nur schwach auftritt; λ 475,0 und λ 460,0 sind nur angedeutet.

Indem 1400 gr dieser cerarmen Monazitoxyde in Chromsäure gelöst, wobei fast alles Cer in Form von basischem Cerichromat zurückblieb, und mit Kaliumchromat fractioniert wurden, entstanden sechzehn Fractionen. Hiervon sind nun die Spectren der letzten Fractionen ohne jede Correctur gezeichnet, da die mittleren wenig Interessantes zeigten.

Die neutralen salpetersauren Oxydlösungen waren meistens 25 %, nur bei XII, 5b 10 %, da die erhaltene Oxydmenge eine zu geringe war. Die verwendeten Reagensgläser besassen einen äusseren Durchmesser von 16 mm. Bei L. II, 5b kam ein Präparatengläschen mit flachem Boden zur Anwendung, weil die Menge der Lösung nur 2,2 ccm betrug. Das Arbeiten mit einem Vergleichsprisma gestattete auch ein solch geringes Volumen.

Fraction X. Das Spectrum ist im allgemeinen sehr stark, sodass Lanthan nur noch minimal zugegen sein kann. λ 469,0 tritt im Verhältnis zu sonstigen Didympräparaten scharf hervor; λ 475,0 und λ 460,0 sind ebenfalls verstärkt. Bei dem starken Neodymspectrum tritt λ 427,0 selbstverständlich recht scharf auf, λ 433,0 wird zum ersten Mal sichtbar.

Fraction XI. Die Praseodymbanden λ 481,2 und λ 444,0 haben an Intensität bedeutend abgenommen, und die Streifen λ 475,0 und λ 460,0 sind fast in gleichem Verhältnis verstärkt. λ 469,0 ist etwas schwächer geworden, zeichnet sich aber durch Schärfe noch immer von den anderen beiden blauen Praseodymbanden auffallend aus. Das Neodymspectrum ist das gleiche wie bei X geblieben; λ 433,0 tritt etwas stärker auf.

Fraction XII. Neodymspectrum unverändert, hingegen λ 481,2 und λ 444,0 abermals abgenommen und nur angedeutet. λ 475,0 und λ 460,0 gegen Fraction XI verstärkt, ebenso λ 469,0, welche Bande scharf hervortritt. λ 433,0 kaum sichtbar.

Fraction XIII. Das ganze Spectrum von Fraction XII etwa um ein Drittel geschwächt, was durch das Auftreten der Yttererden erklärt wird.

Fraction XIV. Durch weitere Anreicherungen von Yttererden ist das Neodymspectrum nur noch im Grün und Gelb angedeutet. Hingegen treten zum ersten Male Erbiumbanden auf.

Die nächstfolgenden Spectren stellen Fractionen einer weiteren Zerlegung jener soeben beschriebenen sog. Hauptfractionen dar.

Fraction XI, 5a. Neodymspectrum wie in XI geblieben, was auf die gänzliche Abwesenheit von Lanthan hindeutet, da dieses Element bei der neuen Trennungsmethode bekanntlich immer zuerst ausfällt. λ 475,0 und λ 460,0 verstärkt, hingegen λ 469,0 schwach; λ 433,0 etwas deutlicher, λ 481,2 gänzlich fehlend und λ 444,0 nur schwach angedeutet. Im Violett macht sich Samarium durch eine breite Bande bemerkbar.

Fraction XII, 5b. Hier haben wir ein fast reines Samariumspectrum vor uns, Neodym ist nur im Grün und Gelb angedeutet, Erbium durch die Banden λ 643,0 und 656,5 im Rot schwach sichtbar.

Samarium.

Fraction XIII, 3a. Ein schwaches Neodymspectrum mit der breiten und scharf hervortretenden Praseodymbande λ 589,6. λ 475,0 und 460,0 breit und scharf, hingegen λ 469,0 andeutungsweise.

Pr. λ 589,6.

Fraction XIV, 5a. Reines Erbiumspectrum, bei welchem λ 643,0 und λ 656,5 mit gleichen Intensitäten auftreten. Die sonst im Erbium enthaltene Bande λ 666,0 fehlt hier gänzlich.

Erbium ohne λ 666,0.

Durch Vereinigen der drei ersten Hauptfractionen und Umwandeln derselben in Ammondoppelnitrate entstandeu beim Umkrystallisieren mehrere Laugen. Die schnelle Anreicherung von Praseodym verdeutlichen die Spectren L. I, L. III, L. VI und L VIII.

Lauge L. I. Hier erblicken wir ein sehr starkes Neodymspectrum mit einer gleichzeitigen Anreicherung der Banden λ 475,0 und λ 460,0. λ 433,0 tritt ebenfalls auf, während die mittlere blaue Praseodymbande λ 469,0 scharf konturiert erscheint.

Lauge L. III. Neodymspectrum etwas abgenommen, Praseodym in fast demselben Verhältnis verstärkt, jedoch die mittlere blaue Praseodymbande λ 469,0 schwach und verschwommen. λ 475,0, λ 460,0 und λ 433,0 fehlen gänzlich.

Lauge L. VI. Neodym ganz bedeutend abgenommen und nur noch im Grün und Gelb vertreten. λ 481,2 und λ 444,0 treten verhältnismässig bedeutend stärker auf als λ 469,0.

Lauge L. VIII. Das Praseodymspectrum ist recht stark, Neodym dagegen nur im Grün und Gelb angedeutet. Im Verhältnis zur Concentration ist das Praseodymspectrum schwach, denn λ 596,7 kommt noch nicht zum Vorschein, was durch grössere Lanthanmengen verursacht ist.

Die drei ersten Laugen wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der Zerlegung von XI, XII, XIII

und XIV mit Chromsäure fractioniert. Hieraus sind dann noch folgende Präparate hervorgegangen.

Lauge Pr. λ 481,2 und λ 444,0. L. II, 1a. Hier begegnen wir einem Praseodym, welchem die mittlere blaue Bande λ 469,0 fast gänzlich fehlt und nur noch durch einen Raum gleichmässiger, schwacher Absorption angedeutet ist. λ 475,0 und λ 460,0 sind kaum sichtbar, hingegen Neodym recht stark.

Lauge Pr. λ 469,0. L. II, 5b. Das Neodymspectrum ist geschwächt und λ 481,2 und λ 444,0 fehlen gänzlich. Die Banden λ 475,0, λ 460,0 und λ 469,0 treten sehr intensiv und scharf auf; λ 433 ist recht deutlich geworden.

Abkürzungen der Titel der Journale.

A.	Liebigs Annalen.
A. ch.	Ann. de chemie et de physique.
Am. Soc.	Journ. of the Americ. chem. Soc.
Am.	American chemical Journal.
B.	Berichte der D. chem. Gesellschaft.
Ch. C.	Chemisches Centralblatt.
Ch. N.	Chemical News.
C. r.	Comptes rendus.
J. pr.	Journal für prakt. Chemie.
M.	Monatshefte für Chemie.
P. A.	Poggendorffs Annalen.

Litteraturverzeichnis.

Auer v. Welsbach, M. 6. 477 — Neodym und Praseodym; M. 1884. 5. 508 u. f. Basische Methode.

Bahr, J. F., A. 137. 1 — Absorptionsbanden des Didyms; P. A. 128. 100; Oefersigt af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1862. 415; P. A. 119 (1863) 572 — Wasium.

Bailey, G., B. 21,1. 1520 — Einfluss fremder Erden auf das Didymspectrum.

Bauer, B. Jahrg. XXXIII, Heft 11, 1758; das. Heft. 13. 2028—2031 — Luminescenzspectren und Thorium.

Bergemann, P. A. 82. 561. (1851) — Donarium; P. A. 25. 558 — Thorium.

Bergmann, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1784, pag. 121 — Cerium.

Berlin, N. J., P. A. 25. 555 — Donarium und Thorerde.

Berzelius, Afhandl. i. F. K. M. 1. 58; A. Gehl. 2. 397 — Cerium; P. A. 16. 385 — Thorium.

Bettendorff, A. 256. 159 — Praseodym.

Brauner, M. 3. 487 — Didym. Jour. Chem. Soc. 191. 70 — Praseodym.

Bührig, Heinrich, J. pr. 12. 209 — Didym.

Bunsen, A. 137. 1 — Absorptionsbanden des Didyms — A. 128. 100; P. A. 155. 375 — Thorium.

Chydenius, J. J., Kemisk undersokning of Thoryord ach Thorsalter, Helsingfors 1861; Auszug hiervon in P. A. 29. (1863) 43 — Thorium.

Cleve, Uebersicht d. kgl. wissenschaftlichen Akademie 1878, Über einige Lanthan- und Didymverunreinigungen, C. r. 95. 1225 — Yttrium; Bih. Svensk. Vet. Afhandl. 1872, Bd. 1, Heft 8 — Spez. Gew. v. Yttriumoxyd.

Cronstedt, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1751, pag. 227 — Cerium.

Crookes, W., Journ. of the Chem. Society 55. 259 — Didym; Ch. N. 54. 27 (1886) — Praseodym.

Damour, A., P. A. 25. 555 — Donarium und Thorerde.

Delafontaine, C. r. 87. 632 Decipium; Ann. d. Ch. u. Ph. 135. 194; J. pr. 94. 303 — Absorptionsbanden des Didyms; P. A. 131. 100 — Thorium.

Demarcay, C. r. 105, 276 — Coincidenz von λ 469,0.

Ekeberg, Philos.-Mag. 14. 346 — Spez.-Gew. v. Yttriumoxyd.

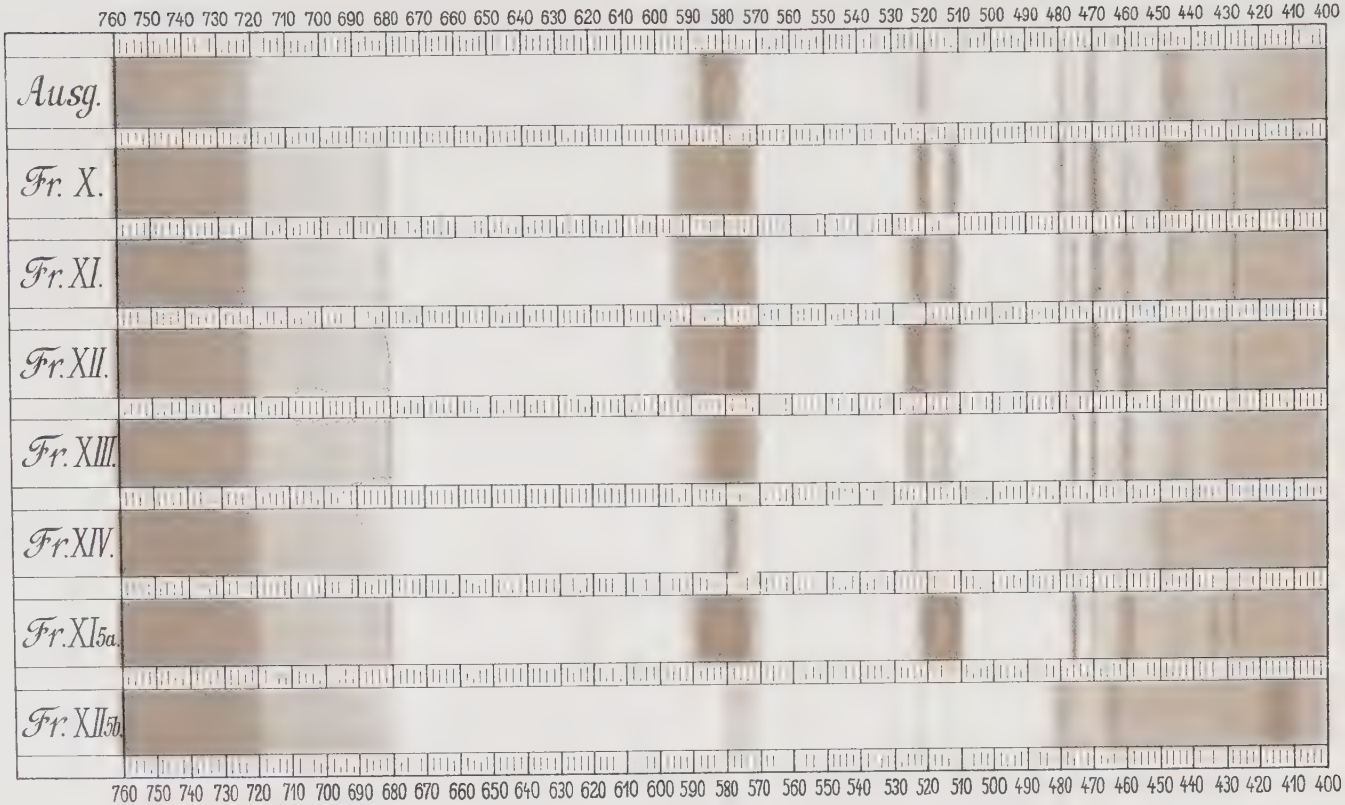
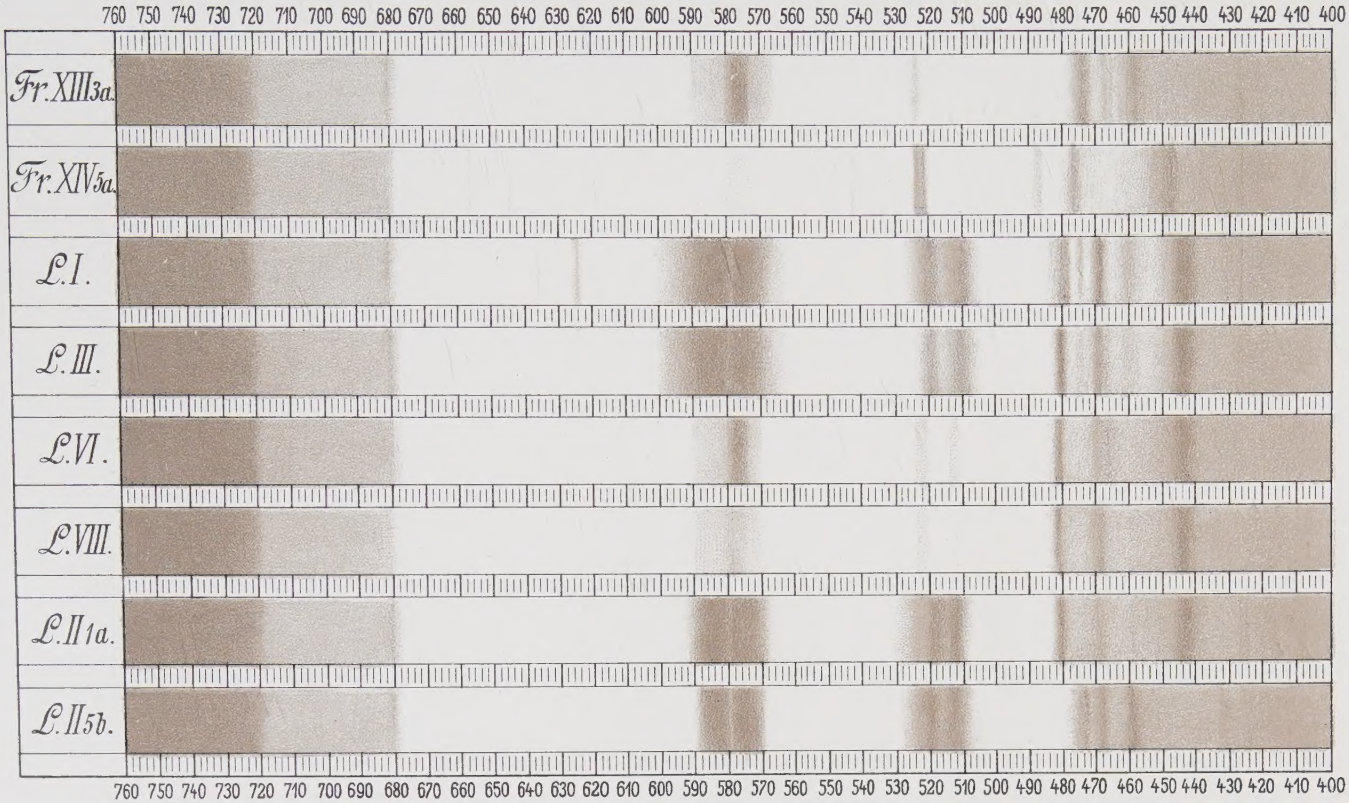
Erdmann, J. pr. 1862. 85. 394—395 — Nachschrift über Absorptionsbanden des Didyms.

Erk, C., Zeitsch. Chem. N. F. 7. 100 — Didym.

Étard, C. r. 122. 573 — Über Carbide seltener Erden.

Forsling, Bihang till kongl. svenska Vetenskaps Akademiens Handlinger 18.1 No. IV und No. X — Absorptionsbanden von Neodym, Praseodym und Samarium.
Gladstone, J. H., Quart. Journ. of the Chem. Soc. X No. 39. 219; J. pr. 1858. 73. 380 — Notiz über Erkennung des Didyms.
Haitinger, L., M. 1891. 12. 362 — Praseodym.
Hartley, C., B. 7. 740 — Didymspectrum durch Wärme beeinflusst.
Hiesinger, Afhandl. i. F. K. M. 1. 58; A. Gehl. 2. 397; Afhandl. i. F. K. M. 3. 283; 4. 378; A. ch. 94. 108 — Cerium.
Jones, H. C., Am. 20. 345 — Praseodym; Ch. C. Ref. 1898. II, 172.
Klaproth, A. Gehl. 2. 303; Beiträge 4. 141 — Cerium.
Krüss, G., B. 20. 2134 u. 3067; B. 21. 585 — Didym. Zeitsch. f. anorg. Chem. 3. 92.
Lecoq de Boisbaudran, C. r. 88. 323; 89. 212 — Samarium. C. r. 102. 647 — Gadolinium; C. r. 88. 1167 — Didymspectrum.
Loose, Zeitschrift für anorg. Chemie 3. 92 — Didym.
Marignac, C. r. 90. 899; A. ch. [5] 20. 535 — Yα u. Yβ.
Moissan, C. r. 122. 573 — Über Carbide seltener Erden.
Mosander, C. G., Förh. Skand. Naturforsch. Stockholm 1842. 387; P. A. 56. 503; J. pr. 30. 276; A. 32. 235; 44. 125; 48. 210 — Cerium.
Muthmann, Zeitsch. f. anorg. Chemie 16. 450; B. 31. 1718 — Praseodym; B. 1899. Heft 17. 2661 — Didymspectrum. B. Jahrgang XXXIII, Heft 11. 1758; Heft 13. 2028–2031 — Lumineszenzspectren u. Thorium.
Nilson, B. 20. 2134 u. 3067; B. 21. 585 — Didym; C. r. 91. 232 — Spez.-Gew. v. Yttriumoxyd.
Pettersson, C. r. 91. 232 — Spez.-Gew. v. Yttriumoxyd.
Roelig, Zeitschr. für anorg. Chemie 16. 450; B. 31. 1718 — Praseodym.
Rood, N., Sill. Am. J [2] 34 189; P. A. 117. 350 — Absorptionsbanden des Didyms.
Scheele, C. v., Zeitsch. f. anorg. Chemie 17, 310 und 18. 352 (1898) — Praseodym.
Schottländer, B. 25,1 378 u. 569 — Didym.
Smith, C. r. 87. 146 — Mosandrium; C. r. 88. 1167 — Didymspectrum.
Soret, J. L., C. r. 71. 378; Ch. C. 1880. 662 — Element X.
Stützel, Ludwig, Inaugural-Dissertation, Universität München 1899 — Zur Kenntnis der seltenen Erden des Cerit.
Thalén, Rob., Journ. physical [2] 2 446—449 — Didymspectrum.
Zschiesche, H., J. pr 104. 174 — Didym.

SPEKTRAL—TAFEL.



SPEKTRAL—TAFEL.